

(12) International Application Published Based on the Patent Cooperation Treaty

(19) World Intellectual Property
Rights Organization
International Secretariat

PCT

(10) International Publication Number:
WO 01/36379 A1

(43) International Publication Date:

May 25, 2001

(51) International Patent Classification⁷: C07C
251/08, C07D 213/53, C07C 251/24, C08F
4/70, 10/00 // C07F 15/00

(71) Applicant (for all designated countries
except the United States): Idemitsu
Petrochemical Co., Ltd., 1-6-1 Yokozuna,
Sumida-ku, Tokyo 130-0015 (JP).

(21) International Application Number:
PCT/JP00/07942

(72) Inventors: And

(22) International Application Date:
November 10, 2000

(75) Inventors/Applicants (only for the United
States): Masami WATANABE [JP/JP].
Haruhito SATO [JP/JP]. Masahiko
KURAMOTO [JP/JP], 1-1 Anesaki Kaigan,
Ichihara-shi, Chiba-ken 299-0107 (JP); Shinji
TANAKA [JP/JP]. Takao TAMURA, 1-1
Shingu-cho, Tokuyama-shi, Yamaguchi-ken
745-8691 (JP).

(25) Language of International Application:
Japanese

(26) Language of International Publication:
Japanese

(30) Priority Right Data:
Japanese Patent Application No. H11-
320448 (1999)

November 11, 1999 JP

Japanese Patent Application No. H11-
340219 (1999)

November 30, 1999 JP

(74) Agent: Masamichi TOHEI, Patent
Attorney, Idemitsu Kosan Co., Ltd., 24-4
Anesaki Kaigan, Ichihara-shi, Chiba-ken
2990107 (JP).

[continued on the following page]

(54) Title: TRANSITION METAL COMPOUND, OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST,
AND METHOD OF POLYMERIZING OLEFIN

(57) Abstract: An olefin polymerization catalyst comprising the following (A) and (B): (A) is a transition metal compound which has two or more groups containing both a transition metal in Groups 8 to 10 of the Periodic Table and a heteroatom-containing hydrocarbon group and has a crosslink group; and (B) at least one compound selected from the group consisting of (B-1) an organoaluminum compound, (B-2) an ionic compound which is capable of converting the transition metal compound into a cationic transition metal compound through reaction therewith, (B-3) a Lewis acid, and (B-4) a clay, clay-mineral, and ion-exchange lamellar compound. The olefin polymerization catalyst is highly active in the polymerization of an olefin.

(81) Designated countries (domestically): AU, BR, CA, CN, ID, IN, JP, KR, SG, US.

(84) Designated countries (wide region): European patents (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Attached Publication Documents:

--- International Search Report

--- This is published prior to the deadline for amendment of the Scope of Patent Claims, and it will be published again at the time of receipt of the Written Amendment.

Refer to the "Guidance Notes for Codes and Abbreviations" that is included at the start of each regularly published PCT Gazette as concerns the 2 letter codes and other abbreviations.

SPECIFICATION

Transition metal compound, olefin polymerization compound, and method of polymerizing olefin.

Technical Field

This invention relates to a new transition metal compound that provides a catalyst that can manufacture efficiently and inexpensively a polyolefin and an α -olefin, as well as an olefin polymerization compound that is composed of said transition metal compound and a method of polymerizing olefin. In addition, this invention relates to a new transition metal compound that provides an α -olefin polymerization catalyst with few byproducts such as the heavy components and the wax components, as well as an olefin polymerization compound that is composed of said transition metal compound and a method of polymerizing olefin.

Background Technology

To date, Ziegler-Natta catalysts have long been known of as the olefin polymerization catalysts used for manufacturing polyolefins, but technical innovation in this field has been remarkable, as can be seen from the attention accorded to the recent development of metallocene catalysts, and there are some items that have had a significant effect on industry circles. From here on, development of the next generation of catalysts is highly anticipated.

On the other hand, a process employing a nickel complex (Shell Higher Olefin Process: SHOP) has been known of as a method for polymerizing ethylene and manufacturing an ethylene oligomer (also called " α -olefin"), but there is the problem that the activity is low. Recently, it was discovered that ethylene is polymerized with high activity by means of catalysts that employ a nickel diimine complex (International Public Patent Disclosure Bulletin No. 96-23010) and a chelate complex of iron or cobalt (Chem. Commun., 1998, 849-850, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 7143-7144, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 4049-4050). For example, according to a method of manufacture that employs an iron chelate complex as the chief catalyst and methyl aluminoxane as the promoter, it is reported that it is possible to obtain an item whose ethylene polymerization activity is high, and moreover that is superior in the terminal selectivity of the ethylene oligomer that is obtained. Furthermore, methods for polymerizing ethylene that employ similar complexes have been disclosed in International Public Patent Disclosure Bulletin No. 98-27124, International Public Patent Disclosure Bulletin No. 99-02472, and International Public Patent disclosure Bulletin No. 99-12981. However, these methods have the drawbacks that they all use a large quantity of expensive aluminoxane, and polymers and wax are produced in large quantities as byproducts. As such, the current state of affairs is that it has not been possible to obtain a method of manufacture with high activity and superior efficiency for the catalysts, and where there are few byproducts such as the heavy components and wax components. In addition, methods for manufacturing a chelate complex composed of an iron and hetero-atom-containing hydrocarbon group as a transition metal compound of Periodic Table Group 8 have been disclosed in Japanese Public Patent Disclosure Bulletin H01-96215, Japanese Public Patent Disclosure Bulletin H01-96216 and Japanese Public Patent Disclosure Bulletin H01-96217, but these are employed for ferromagnetic substance membranes.

This invention was created from the above-mentioned standpoint, and takes as its purpose the provision of an olefin polymerization catalyst with which it is possible to obtain high activity at the time of the polymerization of olefins, a transition metal compound that provides the former, and a polymerization method of olefins.

In addition, this invention takes as its purpose the provision of an olefin polymerization catalyst with few byproducts such as the heavy components and wax components at the time of the polymerization of the α -olefin, a transition metal compound that provides the former, and a polymerization method of olefins.

Disclosure of the Invention

As a result of their in-depth research aimed at attaining the above-mentioned purposes, inventors hereof discovered that a specific transition metal compound of Periodic Table Groups 8-10, and an olefin polymerization catalyst composed of one kind selected from said transition metal compound, and an organoaluminum compound, an ionic compound and Lewis acid, as well as clay, clay-mineral, and ion-exchange lamellar compound, can effectively attain the above-mentioned purposes, and they completed this invention based on this.

In other words, the gist of this invention is as follows.

1. A transition metal compound of Periodic Table Groups 8-10 that is expressed by the following general formula (1).

/Formula/ (1)

(In the formula, M stands for a transition metal of Periodic Table Groups 8-10, and L and L' stand for a hetero-atom-containing a hydrocarbon group. X stands for a covalent bonding or ion bonding group, and in the event that there are several of these they may either be identical to or different from each other. Y stands for a cross linking group that includes an aromatic group, and Z stands for the degree of polymerization, which is an integer of 1 or more. M, L and Y may either be identical to or different from one another. n is the valence of M.)

2. The transition metal compound described in 1. above, wherein "L" is expressed by the following general formula (2).

/Formula/ (2)

(In the formula, $R^1 - R^5$ stand respectively independently for hydrogen atoms, halogen atoms, hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, halogenized hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20 or groups containing a hetero-atom; and these may bond with one another and form a ring. R^6 stands for a hydrogen atom, a hydrocarbon group with a carbon number of 1-40, halogenized hydrocarbon group with a carbon number of 1-40 or a group containing a hetero-atom.)

3. The transition metal compound described in 1. above, wherein "L'" is expressed by the following general formula (3).

/Formula/ (3)

(In the formula, $R^7 - R^{11}$ stand respectively independently for hydrogen atoms, halogen atoms, hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, halogenized hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20 or groups containing a hetero-atom, and these may bond with one another and form a ring.)

4. A transition metal compound that is expressed by the following general formula (4).

/Formula/ (4)

(In the formula, V is a cross-linking group that is expressed by the following general formulas (5A) and (5B).

/Formula/ (5A)

/Formula/ (5B)

M stands for a transition metal of Periodic Table Groups 8-10, and $R^1 - R^5$ stand respectively independently for hydrogen atoms, halogen atoms, hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, halogenized hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20 or groups containing a hetero-atom, and these may bond with one another and form a ring. R^6 stands for a hydrogen atom, a hydrocarbon group with a carbon number of 1-40, halogenized hydrocarbon group with a carbon number of 1-40 or a group containing a hetero-atom. X stands for a covalent bonding or ion bonding group, and in the event that there are several of these they may either be identical to or different from each other. n is the valence of M. $R^{12}-R^{15}$ and $R^{16}-R^{23}$ stand respectively independently for hydrogen atoms (excluding R^{18} and R^{21}) or hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, and these may be either identical to or different from one another. B stands for $-(R^{24}C)_m-$, $-R^{24}_2Si-$, $-O-$, $-S-$, or $-R^{24}N-$. R^{24} stands for a hydrogen atom or a hydrocarbon group with a carbon number of 1-20. m is an integer between 0 and 4.

5. The transition metal compound described in 4. above, in which R^{12} and R^{16} are respectively hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, and R^{13} and R^{14} are respectively hydrogen atoms.

6. The transition metal compound described in 4. above, where R^6 is the group expressed by the following formula.

/Formula/

(In the formula, $R^{26}-R^{29}$ stand respectively independently for hydrogen atoms, and R^{25} stands for a methyl group, an ethyl group or a hydrogen atom.)

7. The transition metal compound described in any one of 1. to 4. above, where the transition metal M is iron or cobalt.

8. The olefin polymerization catalyst composed of the following (A) and (B).

(A) A transition metal compound that contains a transition metal of Periodic table Groups 8-10, two or more groups containing a hetero-atom-containing hydrocarbon, and a cross-linking group.

(B) At least one kind of compound selected from a compound group composed of an organoaluminum compound (B-1), an ionic compound that can react with the above-mentioned transition metal compound and be converted into a cationic transition metal compound (B-2), and Lewis acid (B-3), as well as clay, clay-mineral, and ion-exchange lamellar compound (B-4).

9. The olefin polymerization catalyst composed of the following (A) (B) and (C).

(A) A transition metal compound that contains a transition metal of Periodic table Groups 8-10, two or more groups containing a hetero-atom-containing hydrocarbon, and a cross-linking group.

(B) At least one kind of compound selected from a compound group composed of an organoaluminum compound (B-1), an ionic compound that can react with the above-mentioned transition metal compound and be converted into a cationic transition metal compound (B-2), and Lewis acid (B-3), as well as clay, clay-mineral, and ion-exchange lamellar compound (B-4).

(C) An organic metal compound

10. The olefin polymerization compound described in 8. or 9. above, where the (A) component is the transition metal compound described in 1. to 7. above.

11. The olefin polymerization compound described in 8. or 9. above, where the (B) component is either alkyl aluminosilane, a boron compound or phyllosilicic acid.

12. A polymerization method for olefin that polymerizes olefin in the presence of the olefin polymerization catalyst described in 8. or 9. above.

Optimal Mode for Working the Invention

This invention is a transition metal compound, an olefin polymerization catalyst and a polymerization method for olefin like those described above. Below, a detailed explanation is provided of this invention.

1. Transition metal compound

The transition metal compound for this invention is the transition metal compound expressed by the following general formula (1).

/Formula/ (1)

(In the formula, M stands for a transition metal of Periodic Table Groups 8-10, and L and L' stand for a hetero-atom-containing hydrocarbon group. X stands for a covalent bonding or ion bonding group, and in the event that there are several of these they may either be identical to or different from each other. Y stands for a cross linking group that includes an aromatic group, and Z stands for the degree of polymerization, which is an integer of 1 or more. M, L and Y may either be identical to or different from one another. n is the valence of M.)

In the formula, M stands for a transition metal of Periodic Table Groups 8-10, and is preferably iron, cobalt, palladium or nickel. L stands for a hetero-atom-containing hydrocarbon group. Concretely, one can cite such things as groups that contain an oxygen-containing hydrocarbon group (an alkoxy group, etc.), a nitrogen-containing hydrocarbon group (an amino group, an imino group, etc.), a silicon-containing group (the silyl group expressed by SiR_3 , etc.), and so on. Preferably, it is a group that contains a nitrogen-containing hydrocarbon group. X stands for a covalent bonding or ion bonding group, and in the event that there are several of these they may either be identical to or different from each other. One can cite the following as concrete examples of X: a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group with a carbon number of 1-20 (preferably 1-10), an alkoxy group with a carbon number of 1-20 (preferably 1-10), an amino group, a phosphorous-containing group with a carbon number of 1-20 (preferably 1-12) (for example, a diphenyl phospheno group), a silicon-containing group with a carbon number of 1-20 (preferably 1-12) (for example, a trimethyl silyl group or a trimethyl silyl methyl group), or a halogen-containing boron anion (for example, BF_4). Among these, a halogen atom and a hydrocarbon group with a carbon number of 1-20 are preferable. As examples of halogen atoms, one can cite a fluorine atom, chlorine atom, bromine atom and iodine atom, among which a chlorine atom is preferable. Y stands for a cross-linking group that includes an aromatic group, and one can cite as a concrete example a bivalent aromatic hydrocarbon group, for example, an allylene group with a carbon number of 6-20. One can further cite as concrete examples of an allylene group with a carbon number of 6-20 a phenylene group, tolylene group, xylylene group, naphthylene group, methyl naphthylene group, etc. Z stands for the degree of polymerization, which is an integer of 1 or more. The range of Z can be 1-1000, but preferably it is 1-100, and still more preferably 1-10, and optimally it is 1. n is the valence of M, and concretely it is 0-3.

The transition metal compound in which "L" is expressed by the following formula (2) is preferable as the transition metal compound for this invention.

/Formula/ (2)

(In the formula, $R^1 - R^5$ stand respectively independently for hydrogen atoms, halogen atoms, hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, halogenized hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20 or groups containing a hetero-atom, and these may bond with one another and form a ring. R^6 stands for a hydrogen atom, a hydrocarbon group with a carbon number of 1-40, halogenized hydrocarbon group with a carbon number of 1-40 or a group containing a hetero-atom.)

$R^1 - R^5$ stand respectively independently for hydrogen atoms, halogen atoms, hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, halogenized hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20 or groups containing a hetero-atom, and these may bond with one another and form a ring. As examples of halogen atoms, one can cite a fluorine atom, chlorine atom, bromine atom and iodine atom. As examples of a hydrocarbon group with a carbon number of 1-20, one can cite a straight chain or branching alkyl group with a carbon number of 1-20, a cyclo-alkyl group with a carbon number of 3-20, an allele group with a carbon number of 6-20, a allele alkyl group with a carbon number of 7-20, and so on. One can cite the following as concrete examples of the above-mentioned straight chain or branching alkyl group with a carbon number of 1-20: a methyl group, ethyl group, n-propyl group, isopropyl group, n-butyl group, isobutyl group, sec-butyl group, tert-butyl group, various kinds of pentyl groups, various kinds of hexyl groups, various kinds of octyl groups, various kinds of decyl groups, various kinds of tetradecyl groups, various kinds of hexadecyl groups, various kinds of octadecyl groups, etc. One can cite the following as concrete examples of the above-mentioned cyclo-alkyl groups with a carbon number of 3-20: a cyclo-pentyl group, a cyclo-hexyl group, a cyclo-octyl group, etc. An appropriate substituent, such as a subalkyl group, etc., may be introduced on the ring of the cyclo-alkyl group. In addition, one can cite as concrete examples of an allele group with a carbon number of 6-20 the following: a phenyl group, tolyl group, xylyl group, a naphthyl group, a methyl naphthyl group, etc. One can cite as concrete examples of an allele alkyl group with a carbon number of 7-20 the following: a benzyl group, a phenethyl group, etc. As a halogenized hydrocarbon group with a carbon number of 1-20, there is a hydrocarbon group in which the above-mentioned hydrocarbon group with a carbon number of 1-20 has been halogenized.

One can cite $-OR$, $-SR$ and $-NR_2$ as groups that contain a hetero-atom. R stands for a hydrocarbon group with a carbon number of 1-20. One can cite as examples of a hydrocarbon group with carbon number of 1-20 the items indicated in the explanation for the above-mentioned R^1-R^5 .

R^6 stands for a hydrogen atom, a hydrocarbon group with a carbon number of 1-40, halogenized hydrocarbon group with a carbon number of 1-40 or a group containing a hetero-atom. One can cite as examples of a hydrocarbon group with a carbon number of 1-40 and halogenized hydrocarbon group with a carbon number of 1-40 the above-mentioned hydrocarbon group with a carbon number of 1-20 and the above-mentioned halogenized hydrocarbon group with a carbon number of 1-20. In addition to these, one can cite for the above-mentioned hydrocarbon group with a carbon number of 1-20 and the above-mentioned halogenized hydrocarbon group with a carbon number of 1-20 a hydrocarbon group to which one of the following has been bonded: the above-mentioned straight chain or branching alkyl group with a

carbon number of 1-20, cyclo-alkyl group with a carbon number of 3-20, and allele group with a carbon number of 6-20, allele alkyl group with a carbon number of 7-20. One can cite as examples of a group containing a hetero-atom items that are similar to those mentioned above. An allele group with a carbon number of 6-20 is preferable as R^6 . One can cite as concrete examples of R^6 a hydrocarbon group that contains a phenyl group, tolyl group, xylyl group, naphthyl group, methyl naphthyl group, etc. Among these, the heavy components and the wax components are controlled in the event that R^6 is given by the following formula, so this is preferable.

/Formula/

(In the formula, R^{26} - R^{29} stand respectively independently for hydrogen atoms, and R^{25} stands for a methyl group, ethyl group or hydrogen atom.)

The transition metal compound in which "L" is expressed by the following formula (3) is preferable as the transition metal compound for this invention.

/Formula/ (3)

(In the formula, $R^7 - R^{11}$ stand respectively independently for hydrogen atoms, halogen atoms, hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, halogenized hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20 or groups containing a hetero-atom, and these may bond with one another and form a ring. As examples of halogen atoms, one can cite a fluorine atom, chlorine atom, bromine atom and iodine atom. One can cite as examples of a hydrocarbon group with carbon number of 1-20 the items indicated in the explanation for the above-mentioned R^1 - R^5 .)

One can cite as a concrete example of the transition metal compound for this invention the transition metal compound expressed by general formula (4) that is described above. In the case of the compound where V is expressed by general formula (5A):

/Formula/ (5A)

One can cite items that are the same as the explanation for the above-mentioned general formulas (1) and (2) for M, X, n, R^1 - R^5 and R^6 in general formula (4). A univalent anion is more preferable as X, and particularly preferable is a univalent anion selected from a halogen atom and an alkyl group. R^{12} - R^{15} stand respectively independently for hydrogen atoms or hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, and these may be either identical to or different from one another. One can cite as examples of a hydrocarbon group with carbon number of 1-20 the items indicated above. In the above-mentioned general formula (5A), in the case of a transition metal compound in which R^{12} and R^{15} are respectively independently a hydrocarbon group with a carbon number of 1-20, and R^{13} and R^{14} are respectively hydrogen atoms, this is preferable since it is possible to obtain high activity. In addition, in a case where R^{12} - R^{15} are all methyl groups, this is preferable since it is possible to obtain high activity.

In the case of the compound where V is expressed by general formula (5B):

/Formula/ (5B)

One can cite items that are the same as those mentioned above for M, X, n, R¹-R⁵ and R⁶. A univalent anion is more preferable as X, and particularly preferable is a univalent anion selected from a halogen atom and an alkyl group. One can cite items that are the same as those mentioned above as examples of a hydrocarbon [group] with a carbon number of 1-20 that make up R¹⁶, R¹⁷, R¹⁹, R²⁰, R²² and R²³. Among these, R¹⁶, R¹⁷, R¹⁹, R²⁰, R²² and R²³ are hydrogen atoms, and when R¹⁸ and R²¹ are methyl groups or ethyl groups it is possible to obtain an α -olefin with high activity and moreover with few heavy components and wax components.

B stands for $-(R^{24}_2C)_m-$, $-R^{24}_2Si-$, $-O-$, $-S-$, or $-R^{24}N-$. R²⁴ stands for a hydrogen atom or a hydrocarbon group with a carbon number of 1-20. One can cite items that are the same as those mentioned above as examples of a hydrocarbon [group] with a carbon number of 1-20. m is an integer between 0 and 4. R¹⁶ and R²³ may be bonded together and form a ring. In the event that m is 0, a fluorenyl ring is formed owing to the fact that R¹⁶ and R²³ are bonded through a methylene ring. In general formula (4), in the event that V is a fluorenyl group or a substituted fluorenyl group, there is little by-production of heavy components and wax components in those instances where this kind of transition metal compound is employed as the catalyst component used for manufacturing α -olefin.

Next, if one were to indicate concrete examples of the transition metal compounds expressed by the above-mentioned general formula (1), one could cite the following compounds 1-47.

[compound 1]

[compound 2]

[compound 3]

[compound 4]

[compound 5]

[compound 6]

[compound 7]

[compound 8]

[compound 9]

[compound 10]

[compound 11]

[compound 12]

[compound 13]

	[compound 14]
[compound 15]	
	[compound 16]
[compound 17]	
	[compound 18]
[compound 19]	
	[compound 20]
[compound 21]	
	[compound 22]
[compound 23]	
	[compound 24]
[compound 25]	
	[compound 26]
[compound 27]	
	[compound 28]
[compound 29]	
	[compound 30]
[compound 31]	
	[compound 32]
[compound 33]	
	[compound 34]
[compound 35]	
	[compound 36]

[compound 37]

[compound 38]

[compound 39]

[compound 40]

[compound 41]

[compound 42]

[compound 43]

[compound 44]

[compound 45]

[compound 46]

[compound 47]

Among these, the preferable items are the complexes of iron and the complexes of cobalt as noted above, and particularly preferable are the complexes of iron. In addition, the compounds expressed by general formula (4) are preferable as transition metal compounds, and it is preferable that R^6 in formula (4) is either a phenyl group, or an alkyl allele group that is substituted with a subalkyl group, such as a methyl group or ethyl group. It is possible to indicate diagrammatically such a transition metal compound as follows.

/Formula/

The above figure shows the right half of general formula (4). In the above figure, R^{13} may be R^{22} in (5B), and R^{15} may be R^{21} in (5B). In the above figure, there are many cases where R^{13} , R^{15} , R^{25} and R^{29} , which are in neighboring contact with the transition metal M, are related to the catalytic performance. In other words, in the event that any two of R^{13} , R^{15} , R^{25} and R^{29} are subalkyls, and the other two are hydrogen atoms, it is possible to obtain a highly active catalyst. On the other hand, in the event that one of R^{13} , R^{15} , R^{25} and R^{29} are subalkyls, and the other three are hydrogen atoms, or R^{13} , R^{15} , R^{25} and R^{29} are all hydrogen atoms, it is possible to obtain a catalyst used for manufacturing α -olefin with few heavy components and wax components. In this case, the former is optimal given the fact that the α -olefin selectivity coefficient is high. Concretely, compound 3, compound 27, compound 28 and compound 29 are preferable as transition metal compounds that provide a catalyst with high activity. Compounds 31, 34, 46 and 47 are preferable as transition metal compounds that provide a catalyst with few heavy components or wax components. In addition, compound 30 is preferable as a transition metal compound that provides a catalyst with high activity and few heavy components or wax components.

There are no limits in particular on the method for manufacturing the transition metal compound expressed by the above-mentioned general formula (1), and as one example an account is provided of the method for manufacturing a transition metal compound that possesses a diimine ligand. One can cite as the method for synthesizing the ligand (diimino group) in the transition metal group for this invention a method for inducing a reaction between the compound expressed by following general formula (6), the compound expressed by general formula (7) and the compound expressed by general formula (8A) or the compound expressed by general formula (8B). For $R^{25}-R^{29}$ in general formula (7) one can cite respectively independently hydrogen atoms, methyl groups, ethyl groups, etc.

/Formula/ (6)

/Formula/ (7)

/Formula/ (8A)

/Formula/ (8B)

In the event that a reaction is induced between these compounds, one may employ an organic acid such as formic acid. Moreover, it is also possible to manufacture the transition metal compound expressed by the above-mentioned general formula (1) by means of a method whereby a reaction is induced between the halogenide of the transition metal M (MX_n^1 , X^1 : halogen), or the hydrate thereof, with the ligand obtained as described above.

2. Olefin polymerization catalyst

The olefin polymerization catalyst for the present invention is a catalyst composed of the following (A) component and (B) component. The (A) component is a transition metal compound that contains a transition metal of Periodic Table Groups 8-10, two or more groups containing a hetero-atom-containing hydrocarbon, and a cross-linking group:

The (B) component is at least one kind selected from a compound group composed of an organoaluminum compound (B-1), an ionic compound that can react with the above-mentioned transition metal compound and be converted into a cationic transition metal compound (B-2), and Lewis acid (B-3), as well as clay, clay-mineral, and ion-exchange lamellar compound (B-4).

In addition, the olefin polymerization catalyst for this invention is a catalyst composed of the following (A) component, (B) component and (C) component.

The (A) component is a transition metal compound that contains a transition metal of Periodic Table Groups 8-10, two or more groups containing a hetero-atom-containing hydrocarbon group, and a cross-linking group.

The (B) component is at least one kind selected from a compound group composed of an organoaluminum compound (B-1), an ionic compound that can react with the above-mentioned transition metal compound and be converted into a cationic transition metal compound (B-2), and Lewis acid (B-3), as well as clay, clay-mineral, and ion-exchange lamellar compound (B-4).

The (C) component is an organic metal compound.

An explanation of each component is provided below.

(A) Component

The (A) component is a transition metal compound that contains a transition metal of Periodic Table Groups 8-10, two or more groups containing a hetero-atom-containing

hydrocarbon group, and a cross-linking group. There are no particular restrictions on the transition metal of Periodic Table Groups 8-10, but one can cite as preferable examples thereof iron, cobalt, palladium and nickel. One can cite as examples of the hetero-atom-containing hydrocarbon group an oxygen-containing hydrocarbon group (an alkoxy group, etc.), a nitrogen-containing hydrocarbon group (an amino group, an imino group, etc.), a silicon-containing group (the silyl group expressed by SiR_3 , etc.), and so on. Among these, the nitrogen-containing hydrocarbon group is preferable. There is no particular restriction on the cross-linking group, but one can cite as examples a hetero-atom-containing group and a hydrocarbon group. Among these a hydrocarbon group is preferable, and particularly preferable is a cross-linking group that contains an aromatic group. One can cite as concrete examples of the (A) component the above-mentioned transition metal compounds. As the (A) component, it may be a compound whose degree of polymerization in the above-mentioned general formula (1) is identical, or it may be a mixture of different items.

(B) Component

The (B) component is at least one kind selected from a compound group composed of an organoaluminum compound (B-1), an ionic compound that can react with the above-mentioned transition metal compound and be converted into a cationic transition metal compound (B-2), and Lewis acid (B-3), as well as clay, clay-mineral, and ion-exchange lamellar compound (B-4).

(B-1) Organoaluminum Compound

One can cite the alkyl base containing organoaluminum compound expressed by the following general formula (9) as an example of the organoaluminum compound.

/Formula/ (9)

(In the formula, R^{30} stands for an alkyl group with a carbon number of 1-8, and preferably 1-4, and in the event that there are two or more of R^{30} they may be the same or different. X^2 stands for a hydrogen atom or a halogen atom. In addition, as far as m is concerned, $0 < m \leq 3$, and preferably 2 or 3, and most preferably 3, while as far as n is concerned, $0 \leq n < 3$, and preferably 0 or 1. In addition, $0 < m + n \leq 3$.)

In addition, one can cite the chain aluminoxane expressed by the following general formula (10) as an organoaluminum compound.

/Formula/ (10)

(In the formula, R^{31} stands for a hydrocarbon group, such as an alkyl group, alkenyl group, allele group, allele alkyl group, etc., with a carbon number of 1-20, and preferably of 1-12, or a halogen atom, and w stands for the mean degree of polymerization, which is ordinarily an integer between 2 and 50, and preferably between 2 and 40. Each R^{31} may be the same or different.)

One can also cite the ring aluminoxane expressed by the following general formula (11) as an organoaluminum compound.

/Formula/ (11)

(In the formula, R^{31} and w are the same as the items in the above-mentioned general formula (10).)

One can cite as the method for manufacturing the above-mentioned aluminoxane a method whereby alkyl aluminum and a condensing agent such as water, etc., are brought into contact, but there is no particular restriction on the means thereof, and one may induce the reaction in accordance with the well-known methods. For example, there are the following methods: ① A method whereby the organoaluminum compound is dissolved in an organic solvent, and this is brought into contact with water; ② A method whereby the organoaluminum compound is added right at the start during polymerization, and water is added later; ③ A method whereby the crystal water that is contained in metal salts, etc., and the adsorption water to inorganic matter or organic matter is caused to react with the organoaluminum compound; and ④ A method whereby a reaction is induced between trialkyl aluminum and tetraalkyl dialuminoxane, and then this is further reacted with water.

The aluminoxane may be a kind that is insoluble in hydrocarbon solvents or a kind that is soluble in hydrocarbon solvents. Preferably, it will be soluble in hydrocarbon solvents, and moreover it will be the case that the residual organoaluminum compound that is measured by ^1H -NMR is 10% by weight or less. Still more preferably, the residual organoaluminum compound is 3-5% by weight or less, and particularly it is 2-4% by weight or less. When the residual organoaluminum compound exceeds 10% by weight, there are times when the polymerization activity declines.

As a method for obtaining this kind of aluminoxane, one can cite for example a method (also known as the "dry up method") whereby the solvent is removed by distillation, and then dried, by subjecting the solution of the aluminoxane to heating and reduced pressure.

In addition, one can cite for example as a method for removing the insoluble components from the aluminoxane to the hydrocarbon solvent a method whereby the insoluble components are caused to precipitate naturally in the hydrocarbon solvent, and then after that are separated by decantation. Or, a method whereby these components are separated by an operation such as centrifugation, etc., is also acceptable. After that, the insoluble components can be fully eliminated by further filtering the recovered soluble components under nitrogen airflow with a filter made of G5 glass, so this is preferable. There are times when the gel component of the aluminoxane obtained in this manner increases with the passage of time, and it is preferable that it be used within 48 hours after preparation, and particularly preferable that it be used immediately after preparation. There is no particular restriction on the proportion of the aluminoxane and the hydrocarbon solvent, but it is preferable that it be used in a concentration such that the aluminum atoms in the aluminoxane become 0.5 to 10 moles relative to one liter of hydrocarbon solvent.

One can cite as examples of the above-mentioned hydrocarbon solvent the following: aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, xylene, cumene, and cymene, aliphatic hydrocarbons such as pentane, hexane, heptane, octane, decane, dodecane, hexadecane, and octadecane, alicyclic hydrocarbons such as cyclopentane, cyclohexane, cyclooctane and methyl cyclopentane, and petroleum fractions of distillates such as naphtha, kerosene and light gas oil.

Alkyl aluminoxanes such as methyl aluminoxane, ethyl aluminoxane and isobutyl aluminoxane are preferable as the aluminoxane. Among these, methyl aluminoxane is still more preferable. One kind of these aluminoxanes may be used by itself, and one may also use a combination of two or more kinds of them or aluminoxanes that possess a different alkyl group (for example, methyl group and isobutyl group).

(B-2) Ionic Compound

It is possible to use any number of items as the ionic compound that can react with the above-mentioned transition metal compound and that can convert into the cationic transition metal, but it is possible to use optimally the items expressed by the following general formulas (12) and (13) from the standpoint that they can form the polymerization activity point with particular efficiency.

/Formula/ (12)

/Formula/ (13)

(In the above formulas, L^2 is M^1 , $R^{33}R^{34}M^2$, R^{35}_3C or $R^{36}M^2$.)

In the above-mentioned formulas (11) and (12), L^1 stands for a Lewis base. $[Z]^-$ stands for a non-coordinated anion $[Z^1]^-$ or $[Z^2]^-$. $[Z^1]^-$ is an anion in which several groups are bonded to an element, in other words $[M^3G^1G^2\dots G^f]$, and M^3 stands for the elements of Periodic Table Groups 5-15, and preferably the elements of Periodic Table Groups 13-15. G^1 to G^f stand respectively for a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group with a carbon number of 1-20, a dialkyl amino group with a carbon number of 2-40, an alkoxy group with a carbon number of 1-20, an allele group with a carbon number of 6-20, an allele oxy group with a carbon number of 6-20, an alkyl allele group with a carbon number of 7-40, a halogen substituted hydrocarbon group with a carbon number of 1-20, an acyl oxy group with a carbon number of 1-20, an organic metalloid group, or a hetero-atom-containing hydrocarbon group with a carbon number of 2-20. Two or more of G^1 to G^f may form rings. f stands for an integer [(the valence of the center metal M^3) + 1]. $[Z^2]^-$ stands for a conjugate base of a Brönsted acid alone in which the logarithm (pK_a) of the reciprocal of the acid dissociation constant is -10 or below, or of a combination of a Brönsted acid and a Lewis acid, or a conjugate base that is generally defined as an extra strong acid. In addition, the Lewis acid may be coordinated. In addition, R^{32} stands for a hydrogen atom, an alkyl group with a carbon number of 1-20, an allele group with a carbon number of 6-20 an alkyl allele group and an allele alkyl group. R^{33} and R^{34} stand respectively for cyclopentadienyl group, a substituted cyclopentadienyl group, an indenyl group or a fluorenyl group, and R^{35} stands for an alkyl group with a carbon number of 1-20, an allele group, an alkyl allele group or an allele alkyl group. R^{36} stands for a macrocyclic ligand such as tetraphenyl porphyrin or phthalocyanine. h is the ion value number of $[L^1-R^{32}]$ and $[L^2]$, and is an integer between 1 and 3. a is an integer of 1 or above, and satisfies the relationship $b = (h \times a)$. M^1 stands for the elements of Periodic Table Groups 1-3, 11-13 and 17, and M^2 stands for the elements of Periodic Table Groups 7-12.

Here, one can cite the following as concrete examples of L^1 : aminos such as ammonia, methyl amine, aniline, dimethyl amine, diethyl amine, N-methyl aniline, diphenyl amine, N, N-dimethyl aniline, trimethyl amine, trimethyl amine, tri-n-butyl amine, methyl diphenyl amine, pyridine, p-bromo-N, N-dimethyl aniline, p-nitro-N, N-dimethyl aniline, etc., phosphines such as trimethyl phosphine, triphenyl phosphine, diphenyl phosphine, etc., esters such as benzoic ethyl, etc., and nitriles such as acetonitrile, benzonitrile, etc.

One can cite as concrete examples of R^{32} such things as hydrogen, a methyl group, an ethyl group, a benzyl group, a trityl group, etc., and one can cite as concrete examples of R^{33} and R^{34} a cyclopentadienyl group, a methyl cyclopentadienyl group, an ethyl cyclopentadienyl group, a pentamethyl cyclopentadienyl group, etc. As concrete examples of R^{35} one can cite such things as a phenyl group, a p-tolyl group, a p-methoxyphenyl group, etc., and one can cite as concrete

examples of R^{36} such things as tetraphenyl phosphine, phthalocyanine, methallyl, etc. In addition, one can cite as concrete examples of M^1 such things as Li, Na, K, Ag, Cu, Br, I, etc., and one can cite as concrete examples of M^2 such things as Mn, Fe, Co, Ni, Zn, etc.

In addition, in $[Z^1]$, that is, in $[M^3G^1G^2\dots G^f]$, one can cite as concrete examples of M^3 such things as B, Al, Si, P, As, Sb, etc., and preferably B and Al. In addition, as concrete examples of G^1 , G^2 to G^f , one can cite the following: a dimethyl amino group, a diethyl amino group, etc., as dialkyl amino groups; a methoxy group, an ethoxy group, an n-butoxy group, a phenoxy group, etc., as alkoxy groups or allele oxy groups; a methyl group, an ethyl group, an n-propyl group, an isopropyl group, an n-butyl group, an isobutyl group, an n-octyl group, an n-eicosyl group, a phenyl group, a p-tolyl group, a benzyl group, a 4-t-butyl phenyl group, a 3, 5-dimethyl phenyl group, etc., as hydrocarbon groups; fluorine, chlorine, bromine and iodine as halogen atoms; a p-fluorophenyl group, a 3, 5-difluorophenyl group, a pentachlorophenyl group, a 3, 4, 5-trifluorophenyl group, a pentafluorophenyl group, a 3, 5-bis (trifluoromethyl) phenyl group, a bis(trimethyl silyl) group, etc., as hetero-atom-containing hydrocarbon groups; and a pentamethyl ammonia group, a trimethyl silyl group, a trimethyl germyl group, a diphenyl arsine, a dicyclohexyl ammonia group, diphenyl boron, etc., as organic metalloids groups.

In addition, one can cite as concrete examples of non-coordinated ammonia, that is, $[Z^2]$, the conjugate base of a Brönsted acid alone in which pK_a is -10 or below, or of a combination of a Brönsted acid and a Lewis acid, the following: trifluoromethane sulfonic acid anion $(CF_3SO_3)^-$, bis(trifluoromethane sulfonyl) methyl anion, bis(trifluoromethyl sulfonyl) benzyl anion, bis(trifluoromethyl sulfonyl) benzyl amide, perchloric acid anion $(ClO_4)^-$, trifluoro acetic acid anion $(CF_3CO_2)^-$, hexafluoro antimony anion $(SbF_6)^-$, fluorosulfonic acid anion $(FSO_3)^-$, chlorosulfonic acid anion $(ClSO_3)^-$, fluorosulfonic acid anion/5-antimony fluoride $(FSO_3/SbF_5)^-$, fluorosulfonic acid anion/5-arsenic fluoride $(FSO_3/AsF_5)^-$, and fluoromethane sulfonic acid/5-antimony fluoride $(CF_3SO_3/SbF_5)^-$.

One can cite as concrete examples of this kind of (B-2) component compound the following: tetraphenyl trimethyl ammonium borate, tetraphenyl tri-n-butyl ammonium borate, tetraphenyl trimethyl ammonium borate, tetraphenyl tetraethyl ammonium borate, tetraphenyl methyl (tri-n-butyl) ammonium borate, tetraphenyl benzyl (tri-n-butyl) ammonium borate, tetraphenyl dimethyl diphenyl ammonium borate, tetraphenyl triphenyl (methyl) ammonium borate, tetraphenyl trimethyl ammonium borate, tetraphenyl methyl pyridinium borate, tetraphenyl benzyl pyridinium borate, tetraphenyl methyl (2-cyanopyridinium) borate, tetrakis (pentafluorophenyl) trimethyl ammonium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) tri-n-butyl ammonium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) triphenyl ammonium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) tetra-n-butyl ammonium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) tetraethyl ammonium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) benzyl (tri-n-butyl) ammonium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) methyl diphenyl ammonium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) triphenyl (methyl) ammonium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) methyl ammonium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) dimethyl ammonium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) trimethyl ammonium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) trimethyl pyridinium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) methyl pyridinium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) benzyl pyridinium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) methyl (2-cyanopyridinium) borate, tetrakis (pentafluorophenyl) benzyl (2-cyanopyridinium) borate, tetrakis (pentafluorophenyl) methyl (4-cyanopyridinium) borate, tetrakis (pentafluorophenyl) triphenyl phosphonium borate, tetrakis [bis(3, 5-difluoromethyl)phenyl] dimethyl ammonium borate, tetraphenyl ferrocenium borate, tetraphenyl silver borate, tetraphenyl trityl borate, tetraphenyl tetraphenyl porphyrin manganese

borate, tetrakis (pentafluorophenyl) ferrocenium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) (1, 1'-dimethyl ferrocenium) borate, tetrakis (pentafluorophenyl) decamethyl ferrocenium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) silver borate, tetrakis (pentafluorophenyl) trityl borate, tetrakis (pentafluorophenyl) lithium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) sodium borate, tetrakis (pentafluorophenyl) tetraphenyl porphyrin manganese borate, tetrafluoro silver borate, hexafluoro silver phosphate, hexafluoro silver arsenate, silver perchlorate, trifluoro silver acetate and trifluoromethane silver sulfonate. Among these, a boron compound is preferable as the (B-2) component.

(B-3) Lewis Acid

There are no particular restrictions on the Lewis acid, which is the (B-3) component, and it may be either an organic compound or a solid inorganic compound. Boron compounds, aluminum compounds, etc., are employed as organic compounds, and magnesium compounds, aluminum compounds, etc., are employed as inorganic compounds, preferably, from the standpoint that it is possible to form an activity point efficiently. One can cite as examples of said aluminum compounds bis(2, 6-di-*t*-butyl-4-methylphenoxy) aluminum methyl, (1, 1'-bi-2-naphthoxy) aluminum methyl; as examples of said magnesium compounds magnesium chloride, diethoxy magnesium, etc.; as examples of aluminum compounds aluminum, aluminum chloride, etc.; and as examples of boron compounds triphenyl boron, tris(pentafluorophenyl) boron, tris[3, 5-bis(trifluoromethyl) phenyl] boron, tris[(4-fluoromethyl) phenyl] boron, trimethyl boron, triethyl boron, tri-*n*-butyl boron, tris(fluoromethyl) boron, tris(pentafluoroethyl) boron, tris(nonafluorobutyl) boron, tris(2, 4, 6-trifluorophenyl) boron, tris(3, 5-difluorophenyl) boron, tris[3, 5-bis(trifluoromethyl) phenyl] boron, bis(pentafluorophenyl) fluoro boron, diphenyl fluoro boron, bis(pentafluorophenyl) chloro boron, dimethyl fluoro boron, diethyl fluoro boron, di-*n*-butyl fluoro boron, pentafluorophenyl difluoro boron, phenyl difluoro boron, pentafluorophenyl dichloro boron, methyl difluoro boron, ethyl difluoro boron and *n*-butyl difluoro boron. It is permissible to use one kind of these Lewis acids, or to use a combination of two or more kinds.

(B-4) Clay, Clay-Minerals and Ion Exchange Lamellar Compound

Clay refers to an aggregate of fine water-containing silicate minerals. Clay is a substance that produces plasticity when it is mixed and kneaded with an appropriate amount of water, that exhibits hardness when it is dried, and that sinters when it is baked at high temperatures. In addition, clay minerals refer to the water-containing silicates that constitute the chief component of clay. One may employ either clay or clay-minerals for the preparation of the above-mentioned olefin polymerization catalyst component, and these may either be naturally produced items or artificially synthesized items.

In addition, an ion exchange lamellar compound refers to a compound that adopts a crystal structure that accumulates in parallel, with a bonding force whereby the surfaces that are comprised by the ion bonds, etc., are weak towards one another, and the ions that are contained in this can be exchanged. There are also items that are ion exchange lamellar compounds among clay-minerals.

To provide concrete examples for these, one can cite for example the phyllosilicate minerals as clay-minerals. There are such things as phyllosilicate and phyllosilicate as phyllosilicate minerals. One can cite as examples of the phyllosilicates such natural products as montmorillonite, saponite and hectorite, which belong to the smectite group, illite and sericite, which belong to the mica group, and the lamellar minerals that involve a mixture of the smectite group and the mica group, or the mica group and the vermiculite group. In addition, one can also cite as synthetic products such things as silicon (IV) fluoride mica, laponite, smecton, etc. In addition, one can

also employ ion exchange lamellar compounds that possess a lamellar crystal structure but which are not clay-minerals, such as α -Zr (HPO₄)₂, γ -Zr (HPO₄)₂, α -Ti (HPO₄)₂ and γ -Ti (HPO₄)₂.

In addition, there are the following as clay and clay-minerals that do not belong to ion exchange lamellar compounds: the clay called bentonite, whose montmorillonite content is low; kibusi clay and gairome clay, in which a large amount of components other than montmorillonite are contained; sepiolite and palygorskite, which exhibit a fibrous form; and in addition allophane and imogolite, which are either non-crystalline or low crystalline substances. Among these (B-4) components, clay or clay-minerals are preferable, and concretely the filosilicates are preferable, smectite is further preferable, and montmorillonite is particularly preferable.

As the (B-4) component, it is preferable that the mean particle diameter by volume of the clay, clay-mineral and ion exchange lamellar compound be 10 μ m and under, and still more preferable that it be 3 μ m and under. In addition, in general the particle shape of the particles possesses a particle size distribution, but in the case of the (B-4) component it is preferable that it possess a particle size distribution whereby the mean particle diameter by volume of the clay, clay-mineral and ion exchange lamellar compound is 10 μ m and under, and the proportion containing a mean particle diameter by volume of 3.0 μ m be 10% by weight or more, and still more preferable that it possess a particle size distribution whereby the mean particle diameter by volume of the clay, clay-mineral and ion exchange lamellar compound is 10 μ m and under, and the proportion containing a mean particle diameter by volume of 1.5 μ m be 10% by weight or more. As for the method for measuring the mean particle diameter by volume and the proportions contained thereof, one can cite the measurement method that employs a device (the CIS-1, made by GALAI Production, Ltd.) to measure particle size with the light permeability by a laser light.

Moreover, it is desirable that chemical processing be applied in order to make the (B-4) component into a form that is more preferable as a catalyst component, by eliminating the impurities in the clay, clay-mineral and ion exchange lamellar compound, and in addition supplying changes to the structure and function of these.

For example, it is possible to do the processing with an organic silane compound. One can cite as an example of an organic silane compound the organic silane compound expressed by the following general formula (14).

/Formula/ (14)

(In the formula, R³⁷ is a substituted group, wherein the atom at the locus that bonds directly with a silicon atom is a carbon atom, a silicon atom or a hydrogen atom. X³ a substituted group, wherein the atom at the locus that bonds directly with a silicon atom is a halogen atom, an oxygen atom or a nitrogen atom. When several R³⁷ and X³ are present, the several R³⁷ and X³ may be the same or different. n is an integer between 1 and 3.)

In addition, the above-mentioned organic silane compound may have the form of the bis silyl body expressed by the following general formula (15), or the form of a polynuclear polysiloxane or polysilazane.

/Formula/ (15)

(In the formula, X³ a substituted group, wherein the atom at the locus that bonds directly with a silicon atom is a halogen atom, an oxygen atom or a nitrogen atom. When several X³ are present,

the several R^{37} and X^3 may be the same or different. m stands for 1 to 10, and n stands for 1 to 3.)

One can cite the following as examples of the concrete compounds for the organic silane compound expressed by the above-mentioned general formulas: trialkyl silyl chlorides, such as trimethyl silyl chloride, triethyl silyl chloride, triisopropyl silyl chloride, t-butyl dimethyl silyl chloride, t-butyl diphenyl silyl chloride and phenethyl dimethyl silyl chloride; dialkyl silyl dichlorides such as dimethyl silyl dichloride, diethyl silyl dichloride, diisopropyl silyl dichloride, di-n-hexyl silyl dichloride, dicyclohexyl silyl dichloride, docosyl methyl silyl dichloride, bis(phenethyl) silyl dichloride, methyl phenethyl silyl dichloride, diphenyl silyl dichloride, dimesityl silyl dichloride and ditoryl silyl dichloride; diallele silyl dichlorides; and alkyl allele silyl dichlorides.

In addition, one can also cite the silyl halides, where the chloride portion in the above-mentioned chemicals has been substituted by another halogen element; the disilazanes, such as bis(trimethyl silyl) amide, bis(triethyl silyl) amide, bis(triisopropyl silyl) amide, bis(dimethyl ethyl silyl) amide, bis(diethyl methyl silyl) amide, bis(dimethyl phenyl silyl) amide, bis(dimethyl tolyl silyl) amide and bis(dimethyl menthyl silyl) amide; the trialkyl silyl hydroxides, such as trimethyl silyl hydroxide, triethyl silyl hydroxide, triisopropyl silyl hydroxide, tert-butyl dimethyl silyl hydroxide and phenethyl dimethyl silyl hydroxide; the polysilanol, which have been called the commonly used name of bar-alkyl polysiloxypolyol; the bis silyls, such as bis(methyl dichlorosilyl) methane, 1, 2- bis(methyl dichlorosilyl) ethane, bis(methyl dichlorosilyl) octane and bis(triethoxysilyl) ethane; and the silanes that possess a hydride, such as dimethyl chlorosilane, (N, N-dimethyl amino) dimethyl silane and diisobutyl chlorosilane.

Among these organic silane compounds, those that possess at least one alkyl group that bonds directly with a silicon atom are preferable, and alkyl silyl halides, and particularly dialkyl silyl halides, are used optimally. Then, it is most efficient to carry out the processing with these organic silyl halides in the presence of water. In that case, the water will collapse the crystal structure (in particular, the lamellar structure) of the clays, and acts such as to increase the efficiency of contact between the organic silane compounds and the clays. In other words, this water causes the space between the layers of the crystals of the clays to expand, and promotes the diffusion of organic silane compounds into the crystals inside the lamella. To provide a concrete account of this, in order to prepare an organic silane compound processing (B-4) component by contact processing with the (B-4) component with these organic silane compounds, first of all, water is added to the (B-4) component, and a colloid aqueous solution of the (B-4) component is prepared. Next, the above-mentioned organic silane compound is added to the colloid aqueous solution of the (B-4) component prepared in this way, and then the mixture is heated and stirred, and by so doing the processing of the (B-4) component by the [organic] silane component is performed. As for the temperature while this processing is carried out, it is possible to perform it at a temperature between normal temperature and 200 °C, but it is preferable that the processing be done at a temperature in the vicinity of 100 °C, at which the conditions for this preparation are easy. The processing times are not uniform since they depend on the type of (B-4) component used and the processing temperature, but a processing time of 0.5 to 24 hours is acceptable.

Then, the usage proportion of the organic silane compound that is used in the contact processing of this (B-4) component is 0.001 to 1,000, and preferably 0.01 to 100, in the number of moles of silicon atoms of the organic silane compound, per 1 kg by weight of the (B-4) component.

One may use only one kind of the above (B-4) components, or one may use a combination of two or more of them.

As far as the usage proportions between the (A) catalyst component and the (B) catalyst component in the catalysts used for polymerization for this invention are concerned, in the event that a (B-1) compound is employed as the (B) catalyst component, it is preferable that this be between 1:1 and 1: 1,000,000 by mole ratio, and more preferably between 1: 10 and 1: 10,000; in the event that a (B-2) compound is employed, it is preferable that this be between 10: 1 and 1: 100, and more preferably between 2: 1 and 1: 10. Moreover, in the event that a (B-3) compound is employed, it is preferable that this be between 10:1 and 1: 200 by mole ratio, and more preferably between 5: 1 and 1: 100. Furthermore, in the event that a (B-4) compound is employed, ordinarily the (A) component is between 0.01 and 100 millimoles, and preferably between 0.1 and 1 millimoles, relative to the unit weight (g) of the (B-4) component. In addition, in the event that a (B-4) component is employed, it is preferable that it be used after pre-processing has been performed with a (C) organic metal compound, among which an organoaluminum compound, to be described below. Ordinarily a range where the (C) component is between 0.1 and 1,000 millimoles, and preferably between 1 and 100 millimoles, relative to the unit weight (g) of the (B-4) component. In the event that it is used to excess, it is possible to wash the suspended slurry of the clay, etc., with a solvent, and to eliminate it from the system.

Then, these (B-1), (B-2), (B-3) and (B-4) compounds may be used by themselves, or one may employ a combination of two or more kinds of these.

(C) Organic Metal Compound

One may also employ as need dictates (C) an organic metal compound as the olefin polymerization catalysts for this invention.

It is possible to use an organozinc compound or an organomagnesium compound as the organic metal compound for the (C) compound, but an inexpensive organoaluminum compound that can be acquired easily is preferable. Concretely, one can cite the following: trialkyl aluminums such as trimethyl aluminum, triethyl aluminum, tripropyl aluminum, triisobutyl aluminum and tri-tert-butyl aluminum; alkyl aluminums that contain a halogen or an alkoxy group, such as dimethyl aluminum chloride, diethyl aluminum chloride, dimethyl aluminum methoxide and diethyl aluminum ethoxide; and alumoxanes such as methyl alumoxane, ethyl alumoxane and isobutyl alumoxane.

The usage proportion of the (C) catalyst component is between 0.1 and 10,000 by mole ratio, and more preferably between 1 and 2,000, and particularly preferably between 10 and 1,000, relative to the (A) catalyst component.

It is preferable that the contact processing of the (A) component, (B) component and (C) component be performed in an inert gas stream such as argon or nitrogen. In addition, it is preferable that it be performed in a hydrocarbon solvent such as pentane, hexane, heptane, toluene, xylene, etc. Moreover, it is preferable that it be carried out in a system in which no compounds that possess water or active hydrogen, such as a hydroxyl group or an amino group, are present. For this reason, it is best that the compounds that possess water or active hydrogen be eliminated from the system beforehand with the (C) component. In other words, it is best to use the item obtained by bringing (A), (B) and (C) into contact as the catalyst. One need not necessarily use this (C) component when preparing the catalyst, and one may use it inside the reaction system at the time of the polymerization of olefin. A temperature range between ordinary temperature and the melting point of the catalyst is acceptable for the temperature of contact.

3. Polymerization Method for Olefin

The polymerization method for olefin for this invention is a method whereby olefin is polymerized, in the presence of the above-mentioned (C) component based on need, with the above-mentioned catalysts. One can cite as examples of olefins such α -olefins as ethylene, propylene, butene-1 and octene-1. Preferably, it is a method whereby ethylene is polymerized. There are no particular restrictions as concerns the method whereby this polymerization is carried out, and it is possible to adopt any method that one wishes, beginning with the solution reaction method that employs a solution, and including the liquid-phase solventless reaction method, the gas-phase reaction method, etc., which essentially do not employ a solvent; in addition either continuous reaction or batch process reaction is acceptable. In the event that a solvent is used, one can cite as examples of that solvent such hydrocarbon solvents as pentane, hexane, heptane, cyclohexane, benzene and toluene, and one may use one of these solvents alone or mix together and use two or more kinds of them. As for the amount of catalyst to be used, in the event that a solvent is used, it is advantageous from the standpoint of the reaction activity that it be performed in a range where the (A) component is ordinarily between 0.1 and 100 micromoles, and preferably between 1 and 20 micromoles, per 1 liter of solvent. There are no particular restrictions as far as the reaction conditions are concerned, but the reaction temperature is ordinarily in a range between -78 and 200 °C, and preferably between ordinary temperature and 150 °C. As far as the olefin pressure of the reaction system is concerned, this is in range between ordinary pressure and 15 MPa, and preferably in a range between ordinary pressure and 8 MPa, and more preferably in a range between ordinary pressure and 5 MPa. In addition, the molecular weight at the time of reaction can be performed by the well known means, for example, by selection of the temperature and pressure. Based on this invention, it is possible to manufacture polyolefin whose molecular weight does not exceed 10,000, and straight chain α -olefin (also called an oligomer) whose molecular weight is 10,000 or less and that possesses a vinyl group in the terminal. The polyolefin and oligomer obtained are respectively used for various kinds of molded bodies and synthetic lubricating oil or detergent ingredients, etc.

Next, a concrete explanation of this invention by working examples will be provided, but this invention is in no way limited by these examples.

First of all, an account of the method for analyzing the products obtained by the polymerization of ethylene. The solids were filtered and separated, and then dried for 12 hours at 120 °C, and the mass was measured. The composition analysis and purity analysis shown below were performed by gas chromatography for those products that are soluble in gas or a solvent at ordinary temperature.

(1) Composition analysis

Measurements were made with an FID detector with a GC-14A type gas chromatograph made by Shimadzu. A TC-1 made by GL Science (length: 15 m; inner diameter: 0.53 mm; membrane thickness: $1.5\text{ }\mu\text{m}$) was used for the column. The temperature program was as follows. After maintaining the temperature at 40 °C for 5 minutes, the temperature was raised 10 :°C/minute to 320 °C, and kept there for 10 minutes. Injection and the detector were both performed at 320 °C /sic/. In addition, the undecane was measured as the internal standard.

(2) Purity analysis

Measurements were made with an FID detector with a GC-14A type gas chromatograph made by Shimadzu. An Ultra-2 made by Hewlett Packard (length: 25 m; inner diameter: 0.20 mm; membrane thickness: $0.33\text{ }\mu\text{m}$) was used for the column. Helium was used for the carrier gas, and nitrogen was used for the make-up gas. The temperature program was as follows. The

temperature was raised 1.5 °C/minute from 90 °C to 200 °C, and then immediately raised by 8 °C/minute to 270 °C. After that, it was kept there for 70 minutes. Injection and the detector were both performed at 270 °C /sic/.

Here, if we indicate the fraction of the carbon number x by C_x , the purity of C_x indicates the proportion (percentage, %) of normal-1-olefin that is included in the carbon number x fraction.

[Working Example 1] Synthesis of Compound 3

(1) Ligand Synthesis

100 ml ethanol, 1.63 g 2, 6-diacetyl pyridine [molecular weight: 163.18; 10 mmol], 4.84 g 2, 4-dimethyl aniline [molecular weight: 121.18; 40 mmol], and 680 mg 2, 5-dimethyl-1, 4-phenylene diamine [molecular weight: 136.20; 5 mmol] were placed in a 300 ml flask, and then fully stirred until the mixture became uniform. 0.6 ml formic acid was added to this, stirring was performed for 12 hours and a reaction was carried out. The light yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure. When the $^1\text{H-NMR}$ of this crystal was measured, the following target product [molecular weight: 632.85; 1.46 g; 2.3 mmol; yield: 46%] was obtained.

$^1\text{H-NMR}$ [90 MHz; solvent: CDCl_3 ; tetramethyl silane standard ($\delta 0.00$)]:

/formula/

Next, under a nitrogen gas flow, a tetrahydrofuran solution (20 ml) of the above-mentioned ligand obtained here [molecular weight: 632.85; 633 mg; 1.0 mmol] and a tetrahydrofuran solution (20 ml) of ferrous chloride (II) – 4 hydrate [formula weight: 198.81; 437 mg; 2.2 mmol] were mixed in a 100 ml shrink tube, and a reaction was induced for 12 hours. The blue-purple solid obtained was filtered, washed with tetrahydrofuran and dried under reduced pressure, and the above-mentioned complex (compound 3) was obtained [molecular weight: 886.35; 885 mg; 1.0 mmol; yield: 100%].

/formula/

(Compound 3)

[Working Example 2] Polymerization of Ethylene

250 mL toluene and 0.5 mL toluene solution of polymethyl aluminoxane (made by Toso Akuzo; concentration: 1 mmol/mL) were added to an autoclave with an internal volume of 1 L, and next 0.25 mL of a 1 $\mu\text{mol/mL}$ toluene suspension of compound 3, which was obtained in Working Example 1, was added. Moreover, 10 g n-decane as an internal standard was added, and the temperature was raised to 50 °C. After the temperature was raised, a reaction was carried out at a temperature of 50 °C for 30 minutes while supplying ethylene continuously such that a pressure of 1.0 MPa is maintained. After that, 1 mol/L of a sodium hydroxide aqueous solution was added, and the reaction was stopped.

After the reaction, the pressure was removed from the autoclave, and the full capacity of the gas component was measured with a wet flowmeter, after which a component analysis was performed by gas chromatography, and quantification was done. Quantification was done of the α -olefin in the solution by gas chromatography with n-undecane as the internal standard. In addition, the solids were filtered and separated, and then dried for 12 hours at 120 °C, and

quantification was done. The results thereof were that the total weight of the products was 138 g. The oligomer activity per iron metal was 9,870 kg/g-Fe•h. The results of the composition distribution and purity of the products obtained by the analytical methods described above are shown in Table 1 and Table 2, respectively. C_x in the table indicates the fractions of the carbon number x, respectively. C'₂₀ indicates the fraction of a carbon number of 20 and above. The heavy portion stands for the solid polymers obtained by polymerization.

/formula/

(Compound 27)

[Working Example 3] Synthesis of Compound 27

(1) Ligand Synthesis

100 mL methanol, 19.6 g 2, 6-diacetyl pyridine [molecular weight: 163.18; 120 mmol] and 55.9 g aniline [molecular weight: 93.13; 600 mmol] were placed in a 300 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.6 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 12 hours at room temperature, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure, and 34.5 g 2, 6-diacetyl pyridine – diphenylimine [molecular weight: 313.40; 110 mmol; yield: 91%] was obtained.

100 mL tetrahydrofuran, 6.3 g 2, 6-diacetyl pyridine - diphenylimine [20 mmol] and 0.82 g 2, 3, 5, 6-tetramethyl 1, 4-phenylene diamine [molecular weight: 164.25; 5 mmol] were placed in a 300 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.6 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 12 hours at room temperature, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with THF and dried under reduced pressure. When the NMR of this crystal was measured, it was the ligand that was the target [molecular weight: 604.79; 1.58 g; 2.6 mmol; yield: 52%].

¹H-NMR [270 MHz; solvent: CDCl₃; chloroform standard (δ7.24)]: δ2.01 (12H, s), δ2.27 (6H, s), δ2.43 (6H, s), δ6.86 (4H, d), δ7.13 (2H, dd), δ7.36-7.42 (4H, dd), δ7.91 (2H, dd), δ8.37 (2H, d), δ8.50 (2H, d)

(2) Complex Synthesis

Next, under a nitrogen gas flow, the ligand obtained here [molecular weight: 604.79; 605 mg; 1.0 mmol], 10 ml n-butanol and ferrous chloride (II) – 4 hydrate [formula weight: 198.81; 437 mg; 2.2 mmol] were mixed in a 100 ml shrink tube, and a reaction was induced for 30 minutes at 80 °C. The solid obtained was filtered, washed with hexane and dried under reduced pressure, and the above-mentioned complex was (compound 27) [molecular weight: 858.30; 781 mg; 0.91 mmol; yield: 91%].

/formula/

(Compound 28)

[Working Example 4] Synthesis of Compound 28

(1) Ligand Synthesis

100 mL methanol, 9.8 g 2, 6-diacetyl pyridine [molecular weight: 163.18; 60 mmol] and 32.1 g 4-methyl aniline [molecular weight: 107.15; 300 mmol] were placed in a 300 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.6 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 4 hours at room temperature, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure, and 18.3 g 2, 6-diacetyl pyridine (4-methylphenyl) imine [molecular weight: 341.45; 53.6 mmol; yield: 89%] was obtained.

75 mL tetrahydrofuran, 30 mL methanol, 15.4 g 2, 6-diacetyl pyridine (4-methylphenyl) imine [45 mmol] and 1.85 g 2, 3, 5, 6-tetramethyl 1, 4-phenylene diamine [molecular weight: 164.25; 11.3 mmol] were placed in a 300 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.6 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 12 hours at 0 °C, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with THF and dried under reduced pressure. When the NMR of this crystal was measured, it was the ligand that was the target [molecular weight: 632.85; 4.23 g; 6.7 mmol; yield: 59%].

¹H-NMR [270 MHz; solvent: CDCl₃; chloroform standard (δ7.24)]: δ2.00 (12H, s), δ2.22 (6H, s), δ2.37 (6H, s), δ2.43 (6H, s), δ6.77 (4H, d), δ7.20 (4H, d), δ7.90 (2H, dd), δ8.36 (2H, d), δ8.49 (2H, d)

(2) Complex Synthesis

Other than the fact that the ligand [molecular weight: 632.85; 1.0 mmol] obtained by the above-mentioned method was used, the same operation as in [Working Example 3] (2) was performed, and the above-mentioned complex (compound 28) [molecular weight: 886.34; 851 mg; 0.96 mmol; yield: 96%].

/formula/

(Compound 29)

[Working Example 5] Synthesis of Compound 29

(1) Ligand Synthesis

40 mL toluene, 60 mL cyclohexane, 7.84 g 2, 6-diacetyl pyridine [molecular weight: 163.18; 48 mmol] and 30.0 g 3-fluoro 4-methyl aniline [molecular weight: 125.15; 240 mmol] were placed in a 300 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.5 g sulfuric acid was added to this, stirring was performed for 4 hours under reflux, and a reaction was carried out. After the toluene and cyclohexane were distilled and removed, 20 mL methanol was added, whereupon a white crystal was deposited. This crystal was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure, and 5.74 g 2, 6-diacetyl pyridine - di(3-fluoro 4-methylphenyl) imine [molecular weight: 377.44; 15.2 mmol; yield: 31%] was obtained.

12 mL tetrahydrofuran, 36 mL methanol, 4.53 g 2, 6-diacetyl pyridine di(3-fluoro 4-methylphenyl) imine [12 mmol] and 657 mg 2, 3, 5, 6-tetramethyl 1, 4-phenylene diamine [molecular weight: 164.25; 3.0 mmol] were placed in a 100 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.3 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 4 hours at 0 °C, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure. When the NMR of this crystal was measured, it was the ligand that was the target [molecular weight: 668.83; 1.42 g; 2.12 mmol; yield: 71%].

¹H-NMR [270 MHz; solvent: CDCl₃; chloroform standard (δ7.24)]: δ2.00 (12H, s), δ2.25 (6H, s), δ2.29 (6H, s), δ2.44 (6H, s), δ6.54-6.58 (4H, d), δ7.18 (2H, t), δ7.91 (2H, dd), δ8.34 (2H, d), δ8.50 (2H, d)

(2) Complex Synthesis

Other than the fact that the ligand [molecular weight: 668.83; 669 mg; 1.0 mmol] obtained by the above-mentioned method was used, the same operation as in [Working Example 3] (2) was performed, and the above-mentioned complex (compound 29) [molecular weight: 922.34; 774 mg; 0.84 mmol; yield: 84%].

/formula/

(Compound 30)

[Working Example 6] Synthesis of Compound 30

(1) Ligand Synthesis

100 mL methanol, 6.53 g 2, 6-diacetyl pyridine [molecular weight: 163.18; 40 mmol] and 21.4 g 2-methyl aniline [molecular weight: 107.15; 200 mmol] were placed in a 300 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.6 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 4 hours at room temperature, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure, and 10.3 g 2, 6-diacetyl pyridine - di(2-methyl aniline) imine [molecular weight: 341.45; 30.3 mmol; yield: 76%] was obtained.

10 mL tetrahydrofuran, 20 mL methanol, 5.1 g 2, 6-diacetyl pyridine di(2-methyl aniline) imine [15 mmol] and 850 mg 4, 4'-diamino 3, 3'-dimethyl diphenyl methane [molecular weight: 226.32; 3.75 mmol] were placed in a 100 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.6 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 4 hours at 0 °C, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure. When the NMR of this crystal was measured, it was the ligand that was the target [molecular weight: 694.92; 1.25 g; 1.8 mmol; yield: 48%].

¹H-NMR [270 MHz; solvent: CDCl₃; chloroform standard (δ7.24)]: δ2.12 (12H), δ2.34 (6H, s), δ2.37 (6H, s), δ6.64 (2H, d), δ6.69 (2H, d), δ7.01-7.10 (6H, m), δ7.18-7.26 (4H, m), δ7.89 (2H, dd), δ8.40 (4H, d)

(2) Complex Synthesis

Other than the fact that the ligand [molecular weight: 694.92; 695 mg; 1.0 mmol] obtained by the above-mentioned method was used, the same operation as in [Working Example 3] (2) was performed, and the above-mentioned complex (compound 30) [molecular weight: 948.43; 871 mg; 0.92 mmol; yield: 92%].

/formula/

(Compound 31)

[Working Example 7] Synthesis of Compound 31

(1) Ligand Synthesis

100 mL methanol, 19.6 g 2, 6-diacetyl pyridine [molecular weight: 163.18; 120 mmol] and 55.9 g aniline [molecular weight: 93.13; 600 mmol] were placed in a 300 mL flask, and

stirred fully until the mixture became uniform. 0.6 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 12 hours at room temperature, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure, and 34.5 g 2, 6-diacetyl pyridine - diphenylimine [molecular weight: 313.40; 110 mmol; yield: 91%] was obtained. Next, 35 mL tetrahydrofuran, 1.57 g of the 2, 6-diacetyl pyridine – diphenylamine that was manufactured [5 mmol] and 170 mg 2, 5-dimethyl 1, 4-phenylene diamine [molecular weight: 136.20; 1.25 mmol] were placed in a 100 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.3 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 7 hours at -20 °C, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure. When the NMR of this crystal was measured, it was the ligand that was the target [molecular weight: 576.74; 320 mg; 0.56 mmol; yield: 44%].

¹H-NMR [270 MHz; solvent: CDCl₃; chloroform standard (δ7.24)]: δ2.13 (6H, s), δ2.43 (6H, s), δ6.61 (2H, s), δ6.87 (4H, d), δ7.14 (2H, dd), δ7.87-7.93 (2H, dd), δ8.34-8.44 (4H, dd)
(2) Complex Synthesis

Other than the fact that the ligand [molecular weight: 576.74; 577 mg; 1.0 mmol] obtained by the above-mentioned method was used, the same operation as in [Working Example 3] (2) was performed, and the above-mentioned complex (compound 31) [molecular weight: 830.25; 792 mg; 0.95 mmol; yield: 95%].

[Working Example 8] Polymerization of Ethylene

The same operation as in Working Example 2 was performed, other than the fact that 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 27 was used instead of the 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 3.

[Working Example 9] Polymerization of Ethylene

The same operation as in Working Example 2 was performed, other than the fact that 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 28 was used instead of the 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 3.

[Working Example 10] Polymerization of Ethylene

The same operation as in Working Example 2 was performed, other than the fact that 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 29 was used instead of the 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 3.

[Working Example 11] Polymerization of Ethylene

The same operation as in Working Example 2 was performed, other than the fact that 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 30 was used instead of the 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 3.

[Working Example 12] Polymerization of Ethylene

The same operation as in Working Example 2 was performed, other than the fact that 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 31 was used instead of the 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 3.

The results for the α-olefin distribution and the purity in [Working Example 8] to [Working Example 12] are shown in Table 1 and Table 2, respectively.

[Working Example 13] Synthesis of Compound 34

(1) Ligand Synthesis

100 mL methanol, 1.63 g 2, 6-diacetyl pyridine [molecular weight: 163.18; 10 mmol], 4.84 g 2, 4-dimethyl aniline [molecular weight: 121.18; 40 mmol] and 540 mg 1, 4-phenylene diamine [molecular weight: 108.14; 5 mmol] were placed in a 300 mL flask, and stirred fully

until the mixture became uniform. 0.6 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 12 hours, and a reaction was carried out. The light yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure. When the $^1\text{H-NMR}$ of this crystal was measured, the following target product [molecular weight: 604.80; 1.78 g; 2.95 mmol; yield: 59%] was obtained.

$^1\text{H-NMR}$ [90 MHz; solvent: CDCl_3 ; tetramethyl silane standard ($\delta 0.00$)]:
/data not provided/

/formula/
(Benzene ring region $\delta 6.5 - 7.2$)

(2) Complex Synthesis

Next, under a nitrogen gas flow, a tetrahydrofuran solution (20 ml) of the above-mentioned ligand obtained here [molecular weight: 604.80; 1.0 mmol] and a tetrahydrofuran solution (20 ml) of ferrous chloride (II) – 4 hydrate [formula weight: 198.81; 437 mg; 2.2 mmol] were mixed in a 100 ml shrink tube, and a reaction was induced for 12 hours. The blue-purple solid obtained was filtered, washed with tetrahydrofuran and dried under reduced pressure, and the above-mentioned complex (compound 34) was obtained [molecular weight: 858.30; 810 mg; 0.94 mmol; yield: 94%].

[Working Example 14] Polymerization of Ethylene

250 mL toluene and 2.0 mL toluene solution of polymethyl aluminoxane (made by Toso Akuzo; concentration: 1 mmol/mL) were added to an autoclave with an internal volume of 1 L, and next 2.0 mL of a 0.5 $\mu\text{mol/mL}$ toluene suspension of compound 34 obtained as described above was added. Moreover, 10 g n-decane as an internal standard was added, and the temperature was raised to 50 $^\circ\text{C}$. After the temperature was raised, a reaction was carried out at a temperature of 50 $^\circ\text{C}$ for 30 minutes while supplying ethylene continuously such that a pressure of 1.0 MPa was maintained. After that, 1 mol/L of a sodium hydroxide aqueous solution was added, and the reaction was stopped.

After the reaction, the pressure was removed from the autoclave, and the full capacity of the gas component was measured with a wet flowmeter, after which a component analysis was performed by gas chromatography, and quantification was done. Quantification was done of the α -olefin in the solution by gas chromatography with n-undecane as the internal standard. In addition, no solids at all were obtained. The results thereof were that the total weight of the products was 59 g. The oligomer activity per iron metal was 1,054 kg/g-Fe \cdot h. The results of the composition distribution and purity of the products obtained by the analytical methods described above are shown in Table 1 and Table 2, respectively. C_x in the table indicates the fractions of the carbon number x, respectively. C⁺²⁰ indicates the fraction of a carbon number of 20 and above. The heavy portion stands for the solid polymers obtained by polymerization.

/formula/

(Compound 46)

[Working Example 15] Synthesis of Compound 46

(1) Ligand Synthesis

100 mL methanol, 6.53 g 2, 6-diacetyl pyridine [molecular weight: 163.18; 40 mmol] and 21.4 g 2-methyl aniline [molecular weight: 107.15; 200 mmol] were placed in a 300 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.6 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 4 hours at room temperature, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure, and 10.3 g 2, 6-diacetyl pyridine – di(2-methylphenyl) imine [molecular weight: 341.45; 30.3 mmol; yield: 76%] was obtained. Next, 10 mL tetrahydrofuran, 20 mL methanol, 5.1 g 2, 6-diacetyl pyridine – di(2-methylphenyl) imine [15 mmol] and 1.96 g 2, 7-diaminofluorene [molecular weight: 196.25; 10 mmol] were placed in a 100 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.6 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 4 hours at room temperature, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure. When the NMR of this crystal was measured, it was the ligand that was the target [molecular weight: 664.84; 2.65 g; 4.0 mmol; yield: 53%].

¹H-NMR [270 MHz; solvent: CDCl₃; chloroform standard (δ7.24)]: δ2.14 (6H, s), δ2.35-2.48 (12H), δ3.97 (2H, s), δ6.71 (2H, d), δ6.89 (2H, d), δ7.02-7.04 (4H, m), δ7.19-7.26 (4H, m), δ7.77 (2H, dd), δ7.91 (2H, dd), δ8.40 (4H, dd)

(2) Complex Synthesis

Next, under a nitrogen gas flow, the ligand obtained here [molecular weight: 664.84; 665 mg; 1.0 mmol], 10 mL n-butanol and ferrous chloride (II) – 4 hydrate [formula weight: 198.81; 437 mg; 2.2 mmol] were mixed in a 100 ml shrink tube, and a reaction was induced for 30 minutes at 80 °C. The solid obtained was filtered, washed with hexane and dried under reduced pressure, and the above-mentioned complex (compound 46) was obtained [molecular weight: 918.35; 848 mg; 0.92 mmol; yield: 92%].

/formula/

(Compound 47)

[Working Example 16] Synthesis of Compound 47

(1) Ligand Synthesis

100 mL methanol, 19.6 g 2, 6-diacetyl pyridine [molecular weight: 163.18; 120 mmol] and 55.9 g aniline [molecular weight: 93.13; 600 mmol] were placed in a 300 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.6 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 12 hours at room temperature, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure, and 34.5 g 2, 6-diacetyl pyridine – diphenylimine [molecular weight: 313.40; 110 mmol; yield: 91%] was obtained. Next, 50 mL tetrahydrofuran, 4.7 g of the 2, 6-diacetyl pyridine – diphenylimine [15 mmol] that was manufactured and 406 mg 1, 4-phenylene amine [molecular weight: 108.14; 3.75 mmol] were placed in a 100 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.3 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 4 hours at room temperature, and a reaction was carried out. The yellow crystal obtained was filtered, washed with tetrahydrofuran and dried under reduced pressure. When the NMR of this crystal was measured, it was the ligand that was the target [molecular weight: 548.68; 1.75 g; 3.19 mmol; yield: 85%].

¹H-NMR [270 MHz; solvent: CDCl₃; chloroform standard (δ7.24)]: δ2.42 (6H, s), δ2.49 (6H, s), δ6.86 (4H, d), δ6.92 (4H, d), δ7.13 (2H, dd), δ7.39 (4H, dd), δ7.89 (2H, dd), δ8.34-8.38 (4H)

(2) Complex Synthesis

Other than the fact that the ligand [molecular weight: 548.68; 549 mg; 1.0 mmol] obtained by the above-mentioned method was used, the same operation as in [Working Example 15] (2) was performed, and the above-mentioned complex (compound 47) [molecular weight: 802.19; 723 mg; 0.90 mmol; yield: 90%].

[Working Example 17] Polymerization of Ethylene

The same operation as in Working Example 14 was performed, other than the fact that 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 46 was used instead of the 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 34.

[Working Example 18] Polymerization of Ethylene

The same operation as in Working Example 14 was performed, other than the fact that 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 47 was used instead of the 2 mL of a 0.5 μmol/mL toluene suspension solution of compound 34.

The results for the α-olefin distribution and the purity in Working Examples 19 and 20 are shown in Table 1 and Table 2, respectively.

[Comparative Example 1]

Synthesis of an Iron Dichloride [(2, 6-diacetyl pyridine – bis(2, 4-dimethyl phenylimine))] Complex

(1) Ligand Synthesis: Synthesis of 2, 6-diacetyl pyridine – bis(2, 4-dimethyl phenylimine

100 mL methanol, 1.63 g 2, 6-diacetyl pyridine [molecular weight: 163.18; 10 mmol] and 4.84 g 2, 4-dimethyl aniline [molecular weight: 121.18; 40 mmol] were placed in a 300 mL flask, and stirred fully until the mixture became uniform. 0.6 mL formic acid was added to this, stirring was performed for 12 hours, and a reaction was carried out. This reaction fluid was left for 1 hour at –78 °C, and the light yellow crystal obtained was filtered, washed with methanol and dried under reduced pressure. When the ¹H-NMR of this crystal was measured, it was 2, 6-diacetyl pyridine – bis(2, 4-dimethyl phenylimine [molecular weight: 369.52; 1.60 g; 4.33 mmol; yield: 43%], which was the target product.

¹H-NMR [90 MHz; solvent: CDCl₃; tetramethyl silane standard (δ0.00)]: δ2.10 (6H, 2-CH₃, s), δ2.34 (6H, 4 – CH₃, s), δ2.34 (6H, imine-CH₃, s), δ6.5-7.2 (6H, benzene ring), δ7.87 (1H, pyridine ring p position, dd), δ8.40 (2H, pyridine ring m position, d)

(2) Complex Synthesis

Next, under a nitrogen gas flow, 40 mL of a tetrahydrofuran solution of the 2, 6-diacetyl pyridine – bis(2, 4-dimethyl phenylimine obtained as described above [molecular weight: 369.52; 1.0 g; 2.71 mmol] and 40 mL of a tetrahydrofuran solution of ferrous chloride (II) – 4 hydrate [formula weight: 198.81; 497 mg; 2.5 mmol] were mixed in a 100 mL shrink tube, and a reaction was induced for 12 hours. The blue-purple solid obtained was filtered, washed with hexane and dried under reduced pressure, and the following complex was obtained [molecular weight: 496.27; 1.24 g; 2.5 mmol; yield: 100%].

/formula/

(3) Polymerization of Ethylene

250 mL toluene and 1.0 mL toluene solution of polymethyl aluminoxane (made by Toso Akuzo; concentration: 1 mmol/mL) were added to an autoclave with an internal volume of 1 L, and next 1.0 mL of a 0.5 $\mu\text{mol/mL}$ toluene suspension of the above-mentioned complex was added. Moreover, 10 g n-decane as an internal standard was added, and the temperature was raised to 50 °C. After the temperature was raised, a reaction was carried out at a temperature of 50 °C for 30 minutes while supplying ethylene continuously such that a pressure of 1.0 MPa was maintained. After that, 1 mol/L of a sodium hydroxide aqueous solution was added, and the reaction was stopped.

After the reaction, the pressure was removed from the autoclave, and the full capacity of the gas component was measured with a wet flowmeter, after which a component analysis was performed by gas chromatography, and quantification was done. Quantification was done of the α -olefin in the solution by gas chromatography with n-undecane as the internal standard. In addition, the solids were filtered and separated, and dried for 12 hours at 20 °C, and then quantification was done. The results thereof were that the total weight of the products was 72 g. The oligomer activity per iron metal was 5,200 kg/g-Fe•h. The results of the composition distribution and purity of the products obtained by the analytical methods described above are shown in Table 1 and Table 2, respectively.

Table 1: Composition Distribution of Products

Working Example	Total product mass (g)	Activity (kg/g-Fe•hr)	Composition (Mass percentage: %)									
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀ ⁺	Heavy portion
2	138	9870	11.6	11.6	10.5	8.3	6.7	5.4	4.4	3.7	17.7	20.2
8	124	8849	13.4	12.8	11.2	8.5	6.5	5.0	4.0	3.3	13.1	22.3
9	96	6893	9.1	9.3	8.7	7.0	5.8	4.8	3.9	3.4	17.9	30.1
10	81	5791	8.9	9.2	8.5	7.0	5.8	4.8	3.9	3.4	17.5	31.0
11	188	13454	17.5	15.5	12.5	8.7	6.3	4.5	3.4	2.7	11.3	17.6
12	26	1884	35.1	23.9	15.8	7.4	4.2	2.5	1.6	1.1	2.8	5.4
14	59	1054	31.7	23.9	16.3	9.9	6.0	3.6	2.4	1.6	4.5	0.0
17	19	464	35.3	24.8	16.2	8.6	4.9	2.9	1.7	1.2	2.5	1.8
18	20	1418	57.3	25.6	11.3	3.3	1.3	0.5	0.2	0.1	0.1	0.3
*1	72	5200	8.4	9.2	9.0	8.0	6.9	6.0	5.2	4.5	20.2	20.7

The asterisk indicates the Comparative Example

Table 2: Product Purity

Working Example	Purity (Mass percentage)		
	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
2	95.46%	94.86%	94.17%
8	97.94%	97.72%	97.44%
9	98.07%	97.70%	97.48%
10	98.00%	97.67%	97.49%
11	91.94%	90.92%	89.82%
12	86.88%	88.34%	No data
14	84.74%	83.06%	82.30%
17	82.19%	83.16%	85.38%
18	63.79%	67.73%	75.15%
*1	96.55%	95.62%	94.95%

The asterisk indicates the Comparative Example

Field of Industrial Application

According to this invention, it is possible to manufacture efficiently a straight chain α -olefin (oligomer) with a vinyl group in a terminal and with a molecular weight of 10,000 and under, and a polyolefin whose molecular weight exceeds 10,000.

SCOPE OF PATENT CLAIMS

1. A transition metal compound of Periodic Table Groups 8-10 that is expressed by the following general formula (1).

/formula/ (1)

(In the formula, M stands for a transition metal of Periodic Table Groups 8-10, and L and L' stand for a hetero-atom-containing hydrocarbon group. X stands for a covalent bonding or ion bonding group, and in the event that there are several of these they may either be identical to or different from each other. Y stands for a cross-linking group that includes an aromatic group, and Z stands for the degree of polymerization, which is an integer of 1 or more. M, L and Y may either be identical to or different from one another. n is the valence of M.)

2. The transition metal compound described in Claim 1 above, wherein "L" is expressed by the following general formula (2).

/formula/ (2)

(In the formula, $R^1 - R^5$ stand respectively independently for hydrogen atoms, halogen atoms, hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, halogenized hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20 or groups containing a hetero-atom, and these may bond with one another and form a ring. R^6 stands for a hydrogen atom, a hydrocarbon group with a carbon number of 1-40, halogenized hydrocarbon group with a carbon number of 1-40 or a group containing a hetero-atom.)

3. The transition metal compound described in Claim 1 above, wherein "L'" is expressed by the following general formula (3).

/formula/ (3)

(In the formula, $R^7 - R^{11}$ stand respectively independently for hydrogen atoms, halogen atom, hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, halogenized hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20 or groups containing a hetero-atom, and these may bond with one another and form a ring.)

4. A transition metal compound that is expressed by the following general formula (4).

/formula/ (4)

(In the formula, V is a cross-linking group that is expressed by the following general formulas (5A) and (5B).

/formula/ (5A)

/formula/ (5B)

M stands for a transition metal of Periodic Table Groups 8-10, and $R^1 - R^5$ stand respectively independently for hydrogen atoms, halogen atoms, hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, halogenized hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20 or groups containing a hetero-atom, and these may bond with one another and form a ring. R^6 stands for a hydrogen atom, a hydrocarbon group with a carbon number of 1-40, halogenized hydrocarbon group with a carbon number of 1-40 or a group containing a hetero-atom. X stands for a covalent bonding or ion bonding group, and in the event that there are several of these they may either be identical to or different from each other. n is the valence of M. $R^{12}-R^{15}$ and $R^{16}-R^{23}$ stand respectively independently for hydrogen atoms (excluding R^{18} and R^{21}) or hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, and these may be either identical to or different from one another. B stands for $-(R^{24}_2C)_m-$,

$-R^{24}_2Si-$, $-O-$, $-S-$, or $-R^{24}N-$. R^{24} stands for a hydrogen atom or a hydrocarbon group with a carbon number of 1-20. m is an integer between 0 and 4.

5. The transition metal compound described in 4. above, in which R^{12} and R^{15} are respectively hydrocarbon groups with a carbon number of 1-20, and R^{13} and R^{14} are respectively hydrogen atoms.

6. The transition metal compound described in Claim 4 above, where R^6 is the group expressed by the following formula.

/formula/

(In the formula, $R^{26}-R^{29}$ stand respectively independently for hydrogen atoms, and R^{25} stands for a methyl group, an ethyl group or a hydrogen atom.)

7. The transition metal compound described in any one of Claims 1 to 4 above, where the transition metal M is iron or cobalt.

8. The olefin polymerization catalyst composed of the following (A) and (B).

(A) A transition metal compound that contains a transition metal of Periodic table Groups 8-10, two or more groups containing a hetero-atom-containing hydrocarbon, and a cross-linking group

(B) At least one kind of compound selected from a compound group composed of an organoaluminum compound (B-1), an ionic compound that can react with the above-mentioned transition metal compound and be converted into a cationic transition metal compound (B-2), and Lewis acid (B-3), as well as clay, clay-mineral, and ion-exchange lamellar compound (B-4)

9. The olefin polymerization catalyst composed of the following (A), (B) and (C).

(A) A transition metal compound that contains a transition metal of Periodic Table Groups 8-10, two or more groups containing a hetero-atom-containing hydrocarbon, and a cross-linking group.

(B) At least one kind of compound selected from a compound group composed of an organoaluminum compound (B-1), an ionic compound that can react with the above-mentioned transition metal compound and be converted into a cationic transition metal compound (B-2), and Lewis acid (B-3), as well as clay, clay-mineral, and ion-exchange lamellar compound (B-4).

(C) An organic metal compound

10. The olefin polymerization compound described in Claims 8 or 9 above, where the (A) component is the transition metal compound described in Claims 1 to 7 above.

11. The olefin polymerization compound described in Claims 8 or 9 above, where the (B) component is either alkyl aluminoxane, a boron compound or phyllosilicic acid.

12. A polymerization method for olefin that polymerizes olefin in the presence of the olefin polymerization catalyst described in Claims 8 or 9 above.

**TRANSITION METAL COMPOUND, OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST,
AND METHOD OF POLYMERIZING OLEFIN**

Patent Number: WO0136379

Publication date: 2001-05-25

Inventor(s): KURAMOTO MASAHIKO (JP); SATO HARUHITO (JP); TANAKA SHINJI (JP); TAMURA TAKAO (JP); WATANABE MASAMI (JP)

Applicant(s):: IDEMITSU PETROCHEMICAL CO (JP); KURAMOTO MASAHIKO (JP); SATO HARUHITO (JP); TANAKA SHINJI (JP); TAMURA TAKAO (JP); WATANABE MASAMI (JP)

Requested
Patent:☐ WO0136379Application
Number:

WO2000JP07942 20001110

Priority Number
(s):

JP19990320448 19991111; JP19990340219 19991130

IPC

Classification: C07C251/08 ; C07D213/53 ; C07C251/24 ; C08F4/70 ; C08F10/00 ; C07F15/00

EC

Classification: C07D213/53B, C08F10/00

Equivalents: AU1306401

Abstract

An olefin polymerization catalyst comprising the following (A) and (B): (A) a transition metal compound which has two or more groups containing both a transition metal in Groups 8 to 10 of the Periodic Table and a heteroatom-containing hydrocarbon group and has a crosslink group; and (B) at least one compound selected from the group consisting of (B-1) an organoaluminum compound, (B-2) an ionic compound which is capable of converting the transition metal compound into a cationic transition metal compound through reaction therewith, (B-3) a Lewis acid, and (B-4) a clay, clay mineral, and ion-exchange lamellar compound. The olefin polymerization catalyst is highly active in the polymerization of an olefin.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 5 月 25 日 (25.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/36379 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 251/08, C07D 213/53, C07C 251/24, C08F 4/70, 10/00 // C07F 15/00 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横綱一丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07942
- (22) 国際出願日: 2000 年 11 月 10 日 (10.11.2000) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊正美 (WATANABE, Masami) [JP/JP]. 佐藤治仁 (SATO, Haruhito) [JP/JP]. 蔵本正彦 (KURAMOTO, Masahiko) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP). 田中慎司 (TANAKA, Shinji) [JP/JP]. 田村隆生 (TAMURA, Takao) [JP/JP]; 〒745-8691 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/320448 1999 年 11 月 11 日 (11.11.1999) JP (74) 代理人: 弁理士 東平正道 (TOHEI, Masamichi); 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba (JP).
特願平 11/340219 1999 年 11 月 30 日 (30.11.1999) JP

/続葉有/

(54) Title: TRANSITION METAL COMPOUND, OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST, AND METHOD OF POLYMERIZING OLEFIN

(54) 発明の名称: 遷移金属化合物、オレフィン重合触媒及びオレフィンの重合方法

(57) Abstract: An olefin polymerization catalyst comprising the following (A) and (B): (A) a transition metal compound which has two or more groups containing both a transition metal in Groups 8 to 10 of the Periodic Table and a heteroatom-containing hydrocarbon group and has a crosslink group; and (B) at least one compound selected from the group consisting of (B-1) an organoaluminum compound, (B-2) an ionic compound which is capable of converting the transition metal compound into a cationic transition metal compound through reaction therewith, (B-3) a Lewis acid, and (B-4) a clay, clay mineral, and ion-exchange lamellar compound. The olefin polymerization catalyst is highly active in the polymerization of an olefin.

(57) 要約:

下記 (A) 及び (B) からなるオレフィン重合触媒。

(A) 周期律表第 8 ~ 10 族の遷移金属とヘテロ原子含有炭化水素基を含む基が 2 つ以上及び架橋基を含有する遷移金属化合物、(B) 有機アルミニウム化合物 (B-1)、上記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物に変換しうるイオン性化合物 (B-2)、ルイス酸 (B-3) 並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物 (B-4) からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物。

オレフィンの重合に際し高い活性が得られるオレフィン重合触媒を提供する。

WO 01/36379 A1



(81) 指定国 (国内): AU, BR, CA, CN, ID, IN, JP, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

遷移金属化合物、オレフィン重合触媒及びオレフィンの重合方法 技術分野

本発明は、ポリオレフィン及び α -オレフィンを効率よくかつ安価に製造できる触媒を与える新規な遷移金属化合物、並びに該遷移金属化合物からなるオレフィン重合触媒及びオレフィンの重合方法に関する。本発明はまた、重質成分やワックス成分などの副生物の少ない α -オレフィン重合触媒を与える新規な遷移金属化合物、並びに該遷移金属化合物からなるオレフィン重合触媒及びオレフィンの重合方法に関する。

背景技術

従来、ポリオレフィン製造用のオレフィン重合触媒としてはチーグラ-ナッタ触媒が古くから知られているが、最近のメタロセン触媒の発展に注目されるようにこの分野における技術革新はめざましく、産業界へ与える影響は大きいものがある。今後、さらなる次世代の触媒開発が期待されている。

一方、エチレンを重合しエチレンオリゴマー（ α -オレフィンとも言う）を製造する方法として、ニッケル錯体を用いたプロセス（Shell Higher Olefin Process: SHOP）が知られているが、活性が低いという問題がある。最近、ニッケル-ジイミン錯体（国際公開特許96-23010号公報）や鉄やコバルトのキレート錯体（Chem. Commun., 1998, 849-850、J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 7143-7144、J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 4049-4050）を用いる触媒によりエチレンが高活性で重合することが見出された。例えば主触媒として鉄キレート錯体、助触媒と

してメチルアルミノキサンを用いる製造方法によれば、エチレン重合活性が高く、かつ得られたエチレンオリゴマーの末端選択性に優れたものが得られるという。さらには、類似の錯体を用いるエチレンの重合方法が国際公開特許 98-27124 号公報、国際公開特許 99-02472 号公報、国際公開特許 99-12981 号公報に開示されている。しかしながら、これらの方法は、いずれも高価なアルミノキサンを多量に使用していることや、副生成物としてポリマーやワックスが多量に生成したりする欠点がある。このように、 α -オレフィンの製造方法として、触媒当たりの活性が高く効率が優れ、かつ重質成分やワックス成分等の副生物が少ない製造方法は得られていないのが現状である。また、その他に周期律表 8 族の遷移金属化合物としては、鉄とヘテロ原子含有炭化水素基からなるキレート錯体の製造法が特開平 1-96215 号公報、特開平 1-96216 号公報、特開平 1-96217 号公報に開示されているが、強磁性体膜に用いられるものである。

本発明は、上記観点からなされたもので、オレフィンの重合に際し高い活性が得られるオレフィン重合触媒とそれを与える遷移金属化合物及びオレフィンの重合方法を提供することを目的とするものである。

本発明はまた、 α -オレフィンの製造に際し、重質成分やワックス成分などの副生物が少ないオレフィン重合触媒とそれを与える遷移金属化合物及びオレフィンの重合方法を提供することを目的とするものである。

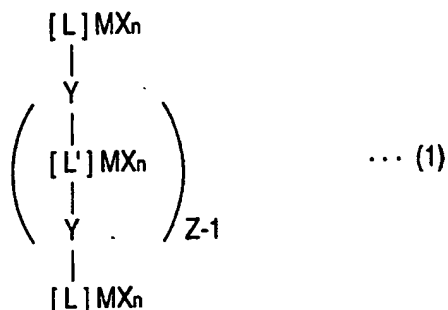
発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、特定の周期律表 8～10 族の遷移金属化合物、該遷移金属化合物と、有

機アルミニウム化合物、イオン性化合物、ルイス酸並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物から選ばれる一種とからなるオレフィン重合触媒が、上記目的を効果的に達成し得ることを見出し、これに基づき本発明を完成させた。

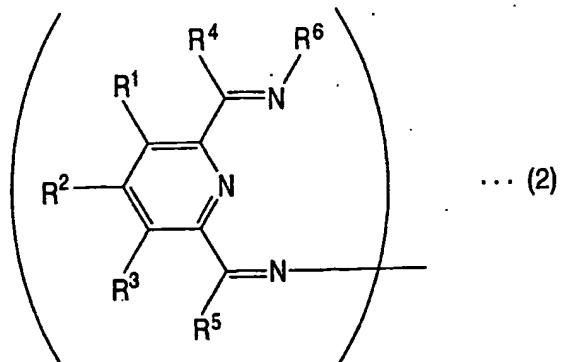
すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

1. 下記一般式(1)で表される周期律表第8～10族の遷移金属化合物。



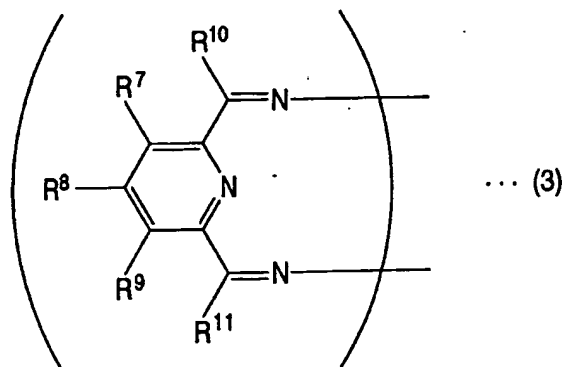
(式中、Mは周期律表第8～10族の遷移金属を示し、L及びL'はヘテロ原子含有炭化水素基を示す。Xは共有結合性又はイオン結合性の基を示し、複数ある場合は互いに同一であっても異なってもよい。Yは芳香族基を含む架橋基を示し、Zは重合度を示し、1以上の整数である。M、L及びYは互いに同一であっても異なってもよい。nはMの原子価である。)

2. [L]が下記一般式(2)で表される上記1記載の遷移金属化合物。



(式中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示し、それらは互いに結合して環を形成してもよい。 R^6 は水素原子、炭素数 1 ～ 40 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 40 のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示す。)

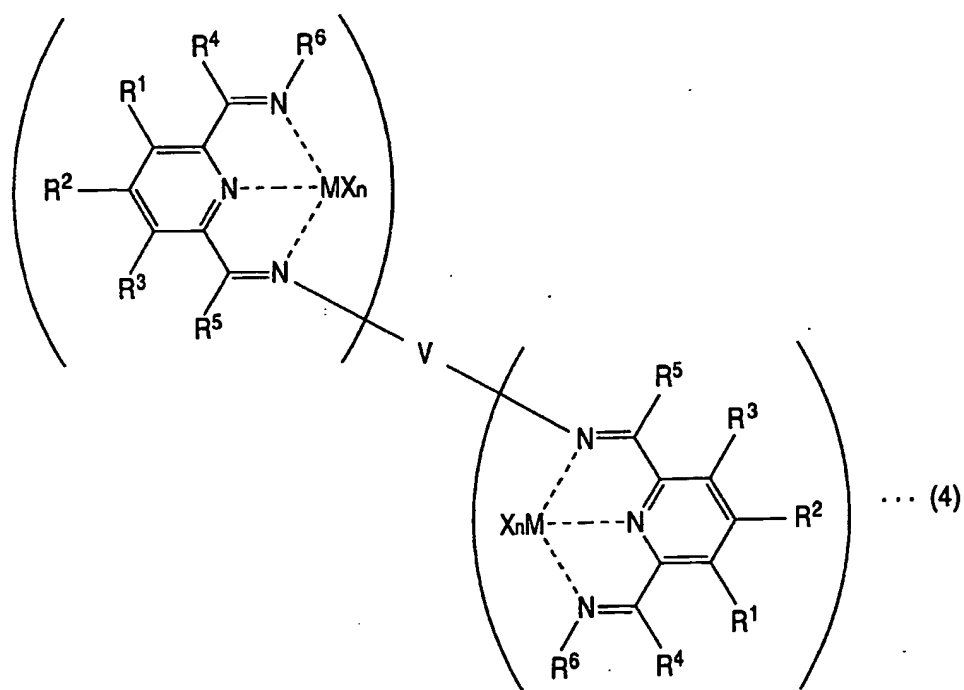
3. $[L']$ が下記一般式 (3) で表される上記 1 記載の遷移金属化合物。



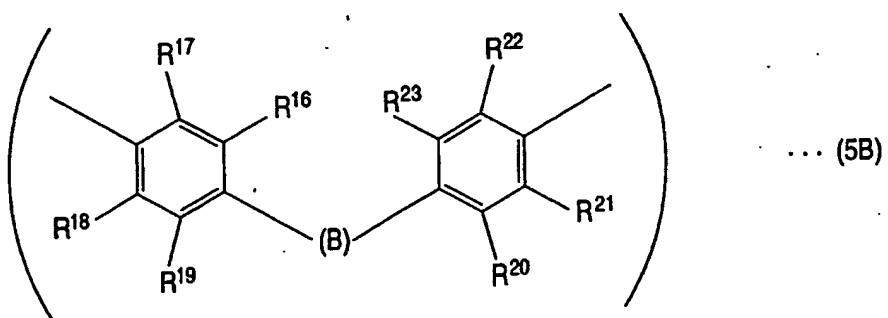
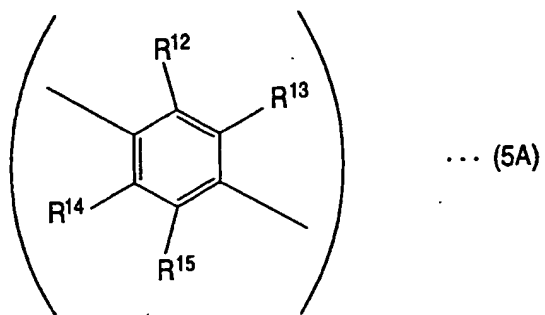
(式中、 $R^7 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭

素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基
又はヘテロ原子を含有する基を示し、それらは互いに結合して環を形
成してもよい。)

4. 下記一般式 (4) で表される遷移金属化合物。



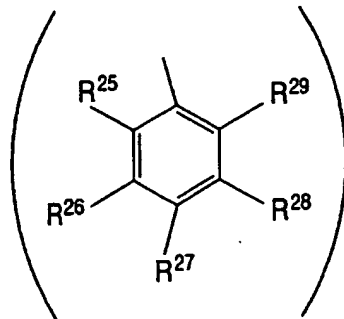
(式中、Vは、下記一般式(5A)又は(5B)で表される架橋基である。



Mは周期律表第8～10族の遷移金属を示し、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示し、それらは互いに結合して環を形成してもよい。 R^6 は水素原子、炭素数1～40の炭化水素基、炭素数1～40のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示す。Xは共有結合性又はイオン結合性の基を示し、複数ある場合は互いに同一であっても異なってもよい。 n はMの原子価である。 $R^{12} \sim R^{15}$ 、 $R^{16} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に水素原子(但し、 R^{18} 及び R^{21} を除く)又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらは同一であっても異なってもよい。) R^{16} と R^{23} は結合して環を形成してもよい。Bは $-(R^{24}_2C)_m-$ 、 $-R^{24}_2Si-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-R^{24}N-$ を示す。 R^{24} は水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示す。 m は0から4の整数である。

5. R^{12} 及び R^{15} がそれぞれ炭素数1～20の炭化水素基であり、 R^{13} 及び R^{14} がそれぞれ水素原子である上記4に記載の遷移金属化合物。

6. R^6 が下記式で示される基である上記4に記載の遷移金属化合物。



(式中、 $R^{26} \sim R^{29}$ はそれぞれ独立に水素原子を示し、 R^{25} はメチル基、エチル基又は水素原子を示す。)

7. 遷移金属Mが鉄またはコバルトである上記1～4のいずれかに記載の遷移金属化合物。

8. 下記(A)及び(B)からなるオレフィン重合触媒。

(A) 周期律表第8～10族の遷移金属とヘテロ原子含有炭化水素基を含む基が2つ以上及び架橋基を含有する遷移金属化合物

(B) 有機アルミニウム化合物(B-1)、上記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物に変換しうるイオン性化合物(B-2)、ルイス酸(B-3)並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物(B-4)からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物

9. 下記(A)、(B)及び(C)からなるオレフィン重合触媒。

(A) 周期律表第8～10族の遷移金属とヘテロ原子含有炭化水素基を含む基が2つ以上及び架橋基を含有する遷移金属化合物

(B) 有機アルミニウム化合物(B-1)、上記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物に変換しうるイオン性化合物(B-2)、ルイス酸(B-3)並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物(B-4)からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物、

(C) 有機金属化合物

10. (A)成分が上記1～7記載の遷移金属化合物である上記8又は9記載のオレフィン重合触媒。

11. (B)成分がアルキルアルミノキサン、硼素化合物、フィロ珪酸類のいずれかである上記8又は9記載のオレフィン重合触媒。

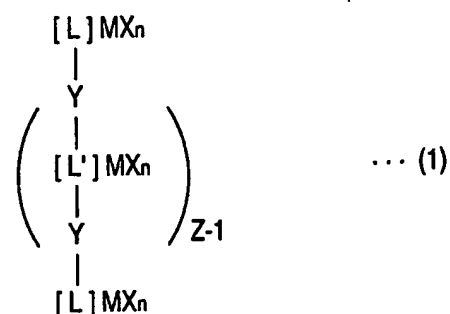
12. 上記8又は9記載のオレフィン重合触媒の存在下、オレフィンを重合させるオレフィンの重合方法。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、前記のような遷移金属化合物、オレフィン重合触媒及びオレフィンの重合方法である。以下、本発明について詳しく説明する。

1. 遷移金属化合物

本発明の遷移金属化合物は、下記一般式（1）で表される遷移金属化合物である。

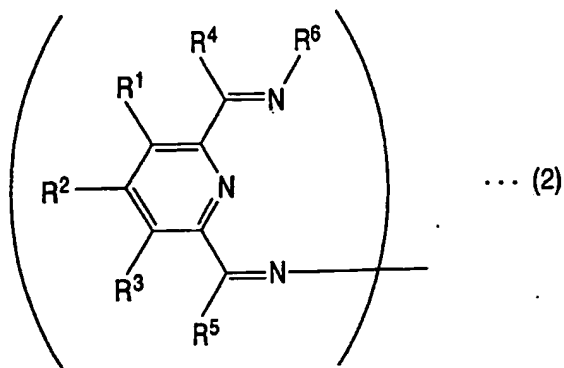


（式中、Mは周期律表第8～10族の遷移金属を示し、L及びL'はヘテロ原子含有炭化水素基を示す。Xは共有結合性又はイオン結合性の基を示し、複数ある場合は互いに同一であっても異なってもよい。Yは芳香族基を含む架橋基を示し、Zは重合度を示し、1以上の整数である。M、L及びYは互いに同一であっても異なってもよい。nはMの原子価である。）

式中、Mは周期律表第8～10族の遷移金属を示し、好ましくは鉄、コバルト、パラジウムまたはニッケルである。Lはヘテロ原子含有炭化水素基を示す。具体的には含酸素炭化水素基（アルコキシ基等）、含窒素炭化水素基（アミノ基、イミノ基等）、含硅素炭化水素基（ $-SiR_3$ で表されるシリル基等）を含む基などが挙げられる。好ましくは、含窒素炭化水素基を含む基である。Xは共有結合性又はイオン

結合性の基を示し、複数ある場合は互いに同一であっても異なっているてもよい。Xの具体例としては、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20（好ましくは1～10）の炭化水素基、炭素数1～20（好ましくは1～10）のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～20（好ましくは1～12）のリン含有基（例えば、ジフェニルホスフィノ基）、炭素数1～20（好ましくは1～12）の硅素含有基（例えば、トリメチルシリル基やトリメチルシリルメチル基）、又はハロゲン含有硼素アニオン（例えば、 BF_4^- ）が挙げられる。これらの中で、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基が好ましい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられるが、中でも塩素原子が好ましい。Yは芳香族基を含む架橋基を示し、具体的には二価の芳香族炭化水素基、例えば、炭素数6～20のアリーレン基を挙げることができる。炭素数6～20のアリーレン基として、具体的には、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、メチルナフチレン基などを挙げることができる。Zは重合度を示し、1以上の整数である。Zとしては、1～1000、好ましくは1～100、さらに好ましくは1～10、最も好ましくは1である。nは、Mの原子価であり、具体的には0～3である。

本発明の遷移金属化合物としては、[L]が下記一般式(2)で表される遷移金属化合物が好ましい。



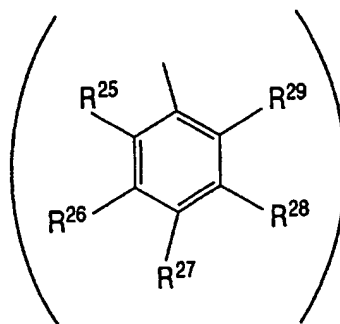
(式中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示し、それらは互いに結合して環を形成してもよい。 R^6 は水素原子、炭素数 1 ～ 40 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 40 のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示す。)

$R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示し、それらは互いに結合して環を形成してもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、例えば炭素数 1 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状アルキル基、炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 20 のアリールアルキル基などを挙げる事ができる。上記の炭素数 1 ～ 20 の直鎖もしくは分岐状アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基などを挙げる事ができる。上記の炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基として、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などを挙げる事ができる。なお、シクロアルキル基の環上には低級アルキル基などの適当な置換基が導入されていてもよい。また、炭素数 6

～20のアリール基として、具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などを挙げることができる。炭素数7～20のアリールアルキル基として、具体的には、ベンジル基、フェネチル基などを挙げることができる。炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記の炭素数1～20の炭化水素基がハロゲン化された炭化水素基である。

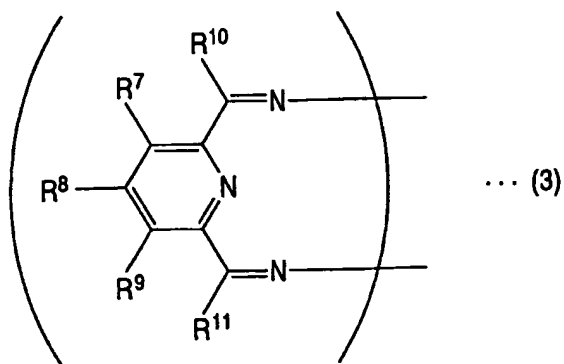
ヘテロ原子を含有する基としては $-OR$ 、 $-SR$ 、 $-NR_2$ が挙げられる。Rは炭素数1～20の炭化水素基を示す。炭素数1～20の炭化水素基としては前記 $R^1 \sim R^5$ の説明で示したものと同様の基を挙げることができる。

R^6 は水素原子、炭素数1～40の炭化水素基、炭素数1～40のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示す。炭素数1～40の炭化水素基、炭素数1～40のハロゲン化炭化水素基としては、前記の炭素数1～20の炭化水素基、前記の炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。さらにそれ以外に、前記の炭素数1～20の炭化水素基、前記の炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基に上記の炭素数1～20の直鎖もしくは分岐状アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアリールアルキル基などが結合した炭化水素基が挙げられる。ヘテロ原子を含有する基としては、前記と同様なものが挙げられる。 R^6 としては、炭素数6～40のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などを含有する炭化水素基が挙げられる。なかでも、 R^6 が一般式、



(ここで、 $R^{26} \sim R^{29}$ はそれぞれ独立に水素原子を示し、 R^{25} はメチル基、エチル基又は水素原子を示す。) の場合、重質成分やワックス成分の生成が抑制されるので好ましい。

本発明の遷移金属化合物としては、 $[L']$ が下記一般式 (3) で表される遷移金属化合物が好ましい。

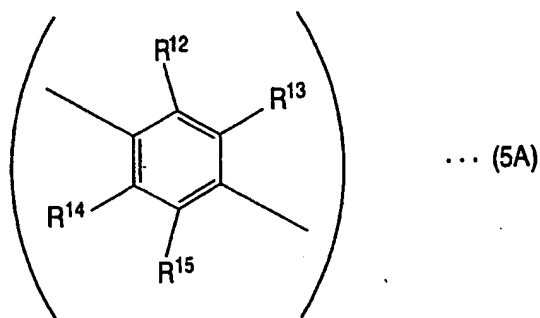


(式中、 $R^7 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示し、それらは互いに結合して環を形成してもよい。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数

1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記 $R^1 \sim R^5$ の説明で挙げた基が挙げられる。)

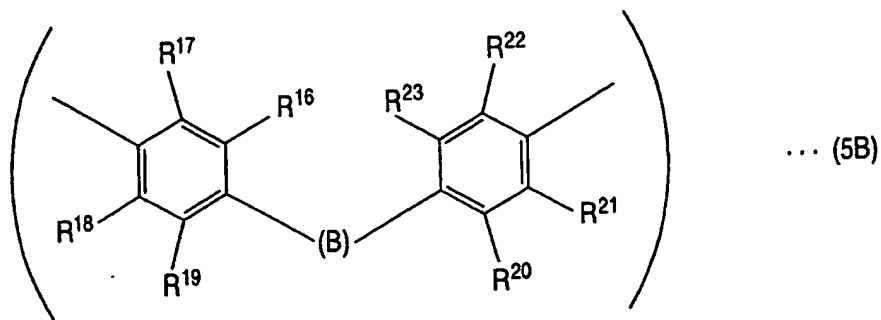
本発明の遷移金属化合物としては、具体的には前述した一般式(4)で表される遷移金属化合物が挙げられる。

Vが一般式(5A)で表される化合物の場合、



一般式(4)において、M、X、n、 $R^1 \sim R^5$ 及び R^6 は、前記一般式(1)及び(2)の説明と同様なものが挙げられる。Xとしては、一価のアニオンがさらに好ましく、特に好ましくはハロゲン原子とアルキル基から選ばれる一価のアニオンである。 $R^{12} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、それらは同一であっても異なってもよい。炭素数1～20の炭化水素基としては、前記と同様なものが挙げられる。上記一般式(5A)における R^{12} 及び R^{15} がそれぞれ独立に炭素数1～20の炭化水素基であり、 R^{13} 及び R^{14} がそれぞれ水素原子である遷移金属化合物が高い活性が得られるため好ましい。また、 $R^{12} \sim R^{15}$ がすべてメチル基である場合にも高い活性が得られるため好ましい。

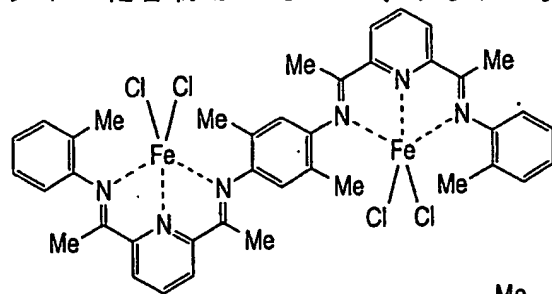
Vが一般式(5B)で表される化合物の場合、



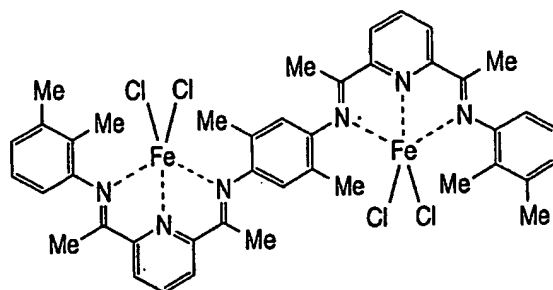
M, X、n、 $R^1 \sim R^5$ 及び R^6 は、前記と同様なものが挙げられる。X としては、一価のアニオンがさらに好ましく、特に好ましくはハロゲン原子とアルキル基から選ばれる一価のアニオンである。 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{22} 、 R^{23} を構成する炭素数 1～20 の炭化水素としては前記と同様なものが挙げられる。なかでも R^{16} 、 R^{17} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{22} 、 R^{23} が水素原子であり、 R^{18} 及び R^{21} がメチル基又はエチル基のときに高活性で、かつ重質成分やワックス成分の生成の少ない α -オレフィン製造用触媒が得られる。

B は $-(R^{24})_2C-$ 、 $-R^{24}_2Si-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、又は $-R^{24}N-$ を示す。 R^{24} は水素原子又は炭素数 1～20 の炭化水素基を示す。炭素数 1～20 の炭化水素としては前記と同様なものが挙げられる。m は 0 から 4 の整数を示す。 R^{16} と R^{23} は結合して環を形成してもよい。m が 0 であって、 R^{16} と R^{23} がメチレン環を介して結合することによってフルオレニル環が形成される。一般式 (4) における V がフルオレニル基あるいは置換フルオレニル基である場合、このような遷移金属化合物を α -オレフィン製造用触媒成分として用いた場合には、重質成分やワックス成分等の副生が少ない。

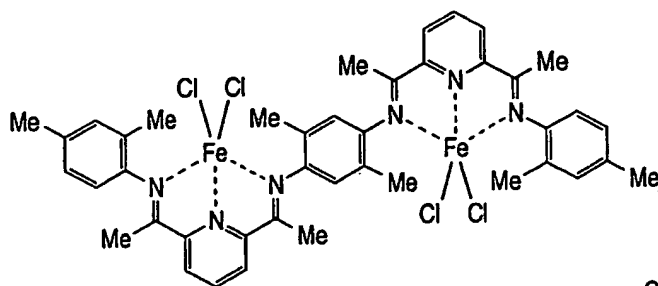
次に前記一般式(1)で表される遷移金属化合物の具体例を示せば、
以下の化合物1～47が挙げられる。



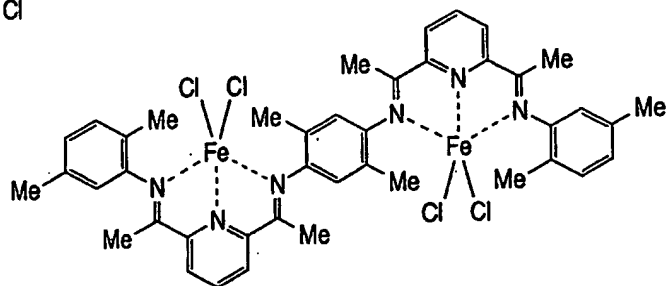
[化合物 1]



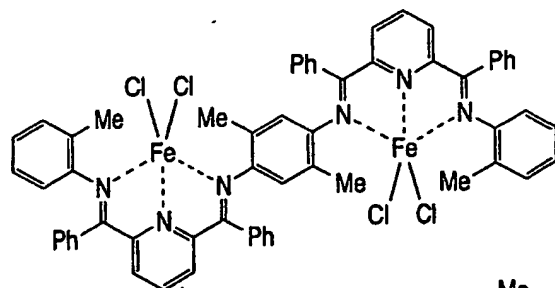
[化合物 2]



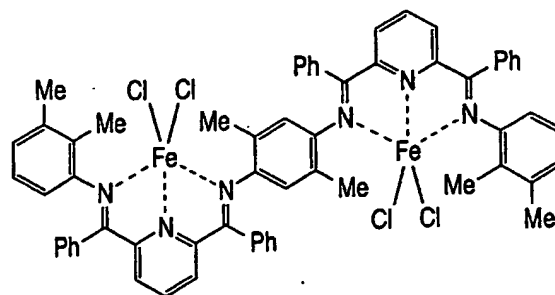
[化合物 3]



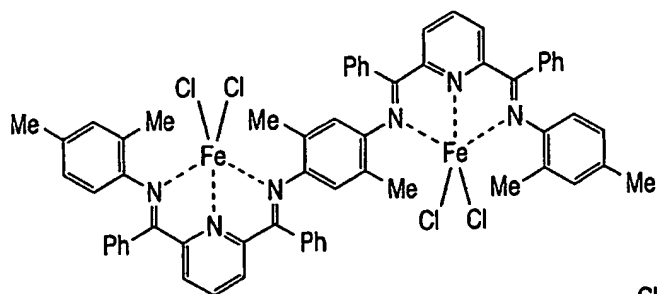
[化合物 4]



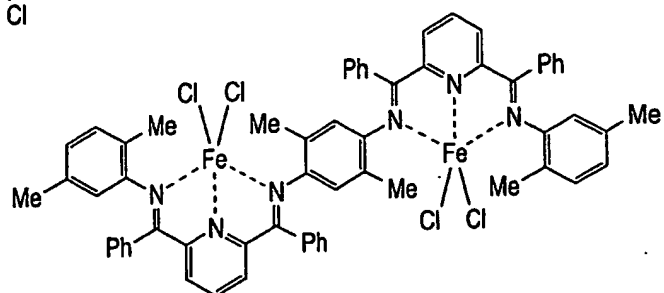
[化合物 5]



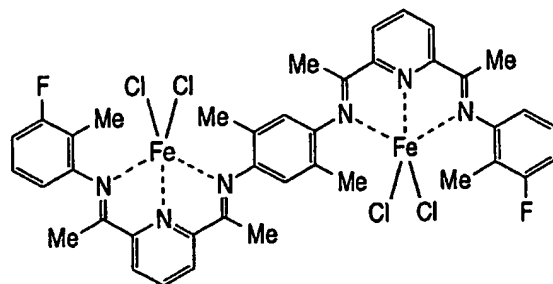
[化合物 6]



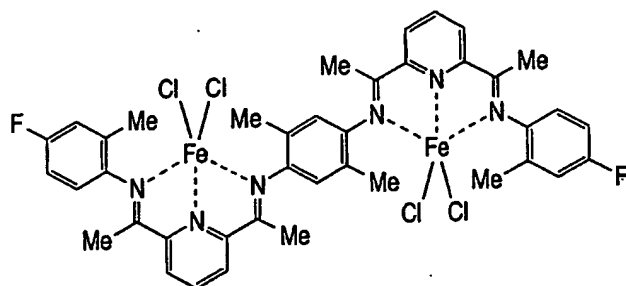
[化合物 7]



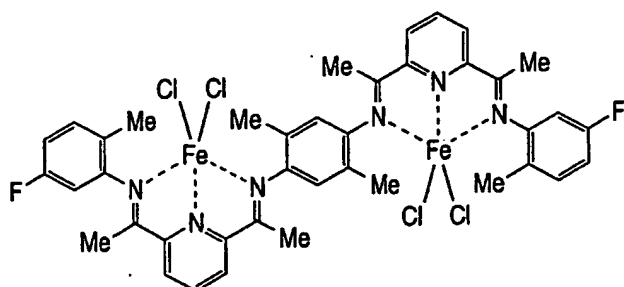
[化合物 8]



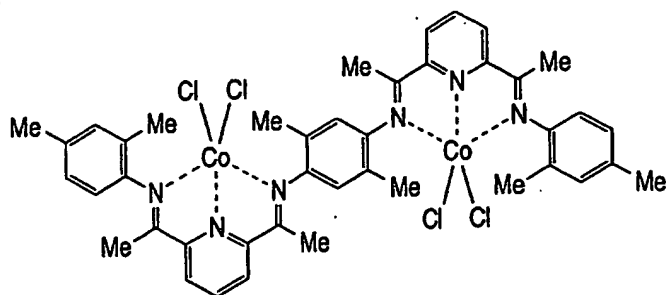
[化合物 9]



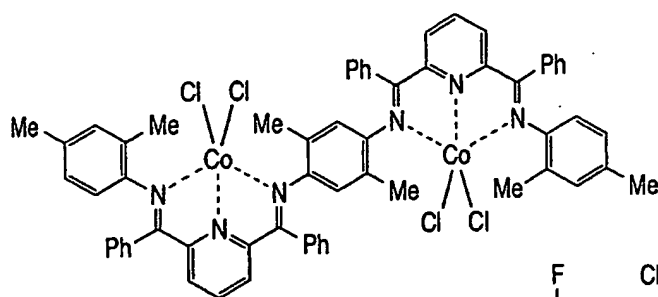
[化合物 10]



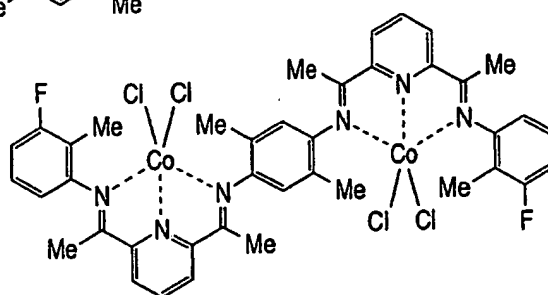
[化合物 11]



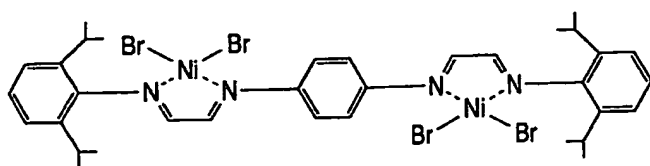
[化合物 12]



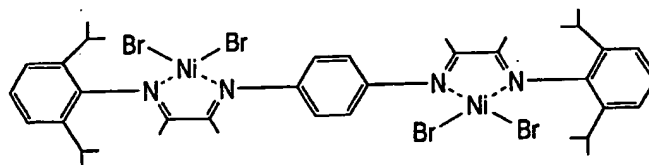
[化合物 13]



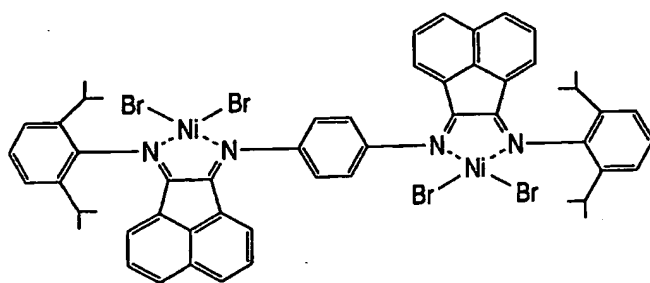
[化合物 14]



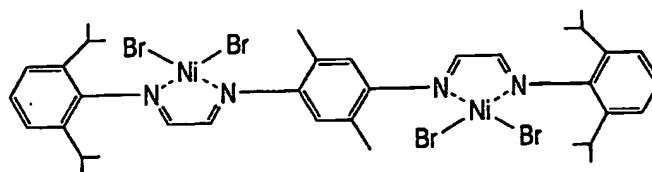
[化合物 15]



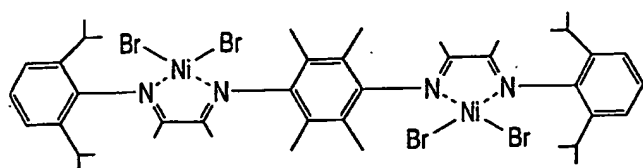
[化合物 16]



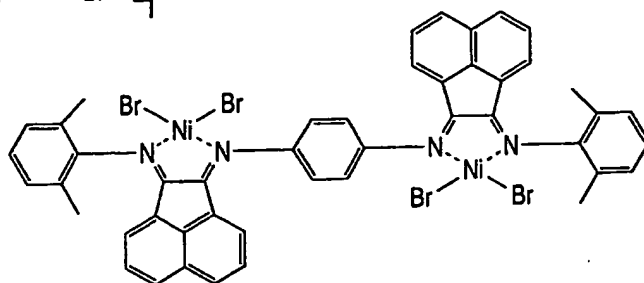
[化合物 17]



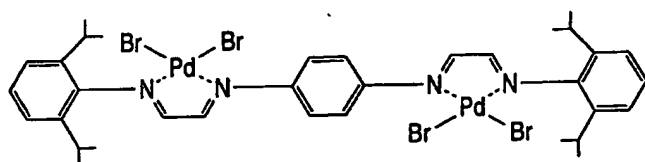
[化合物 18]



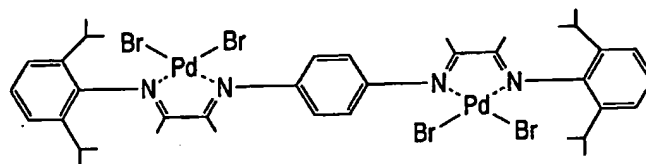
[化合物 19]



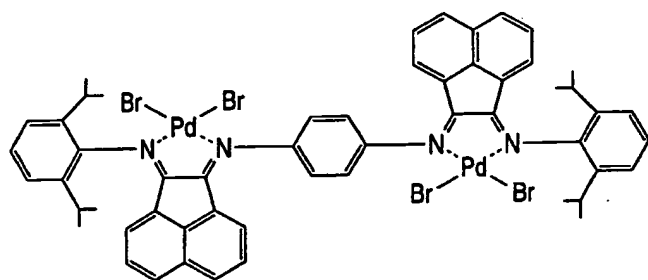
[化合物 20]



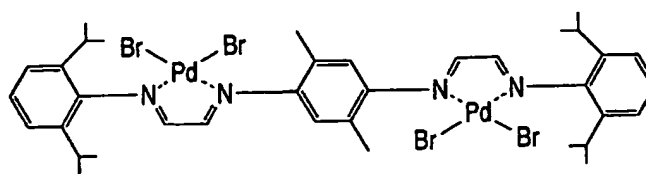
[化合物 21]



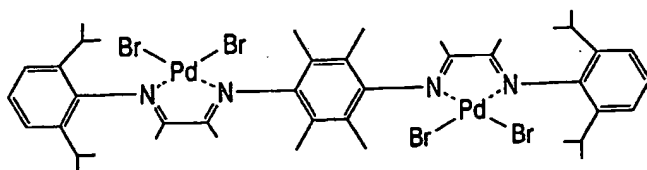
[化合物 22]



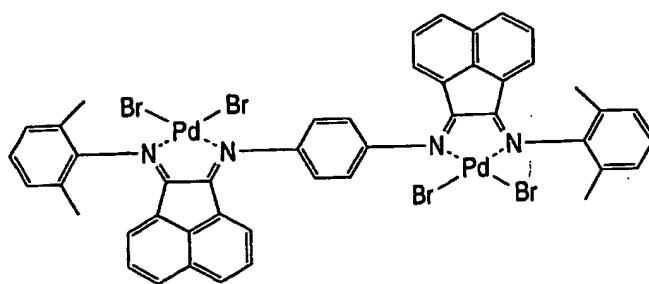
[化合物 23]



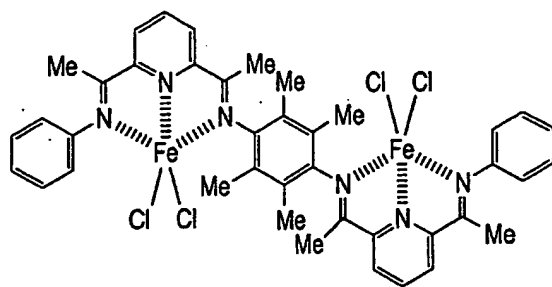
[化合物 24]



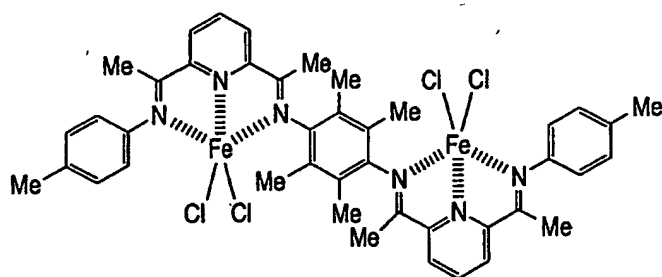
[化合物 25]



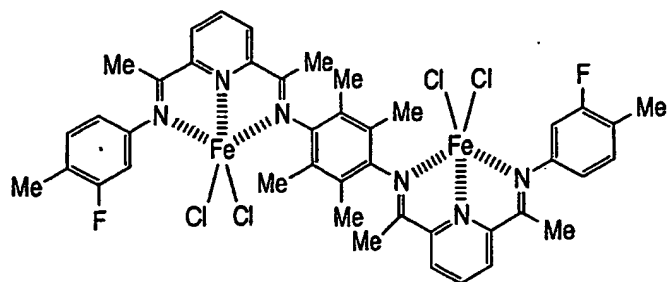
[化合物 26]



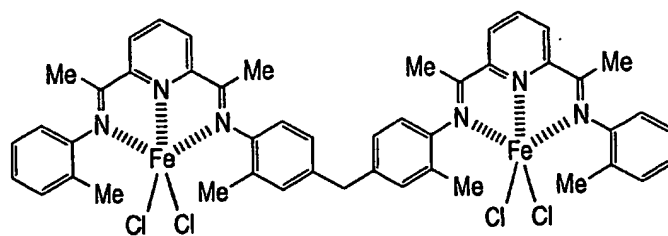
[化合物 27]



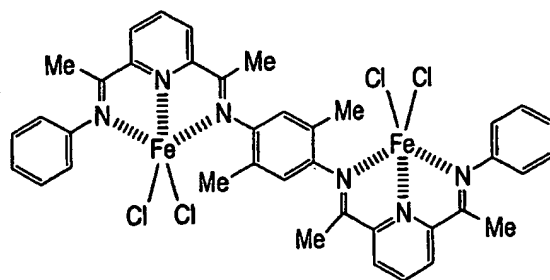
[化合物 28]



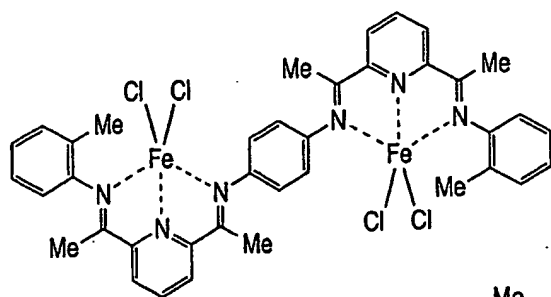
[化合物 29]



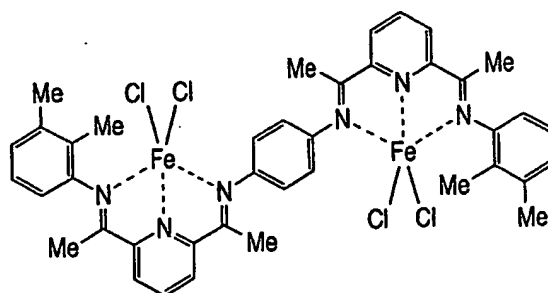
[化合物 30]



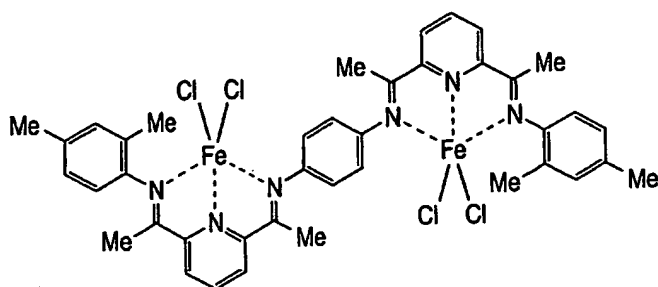
[化合物 31]



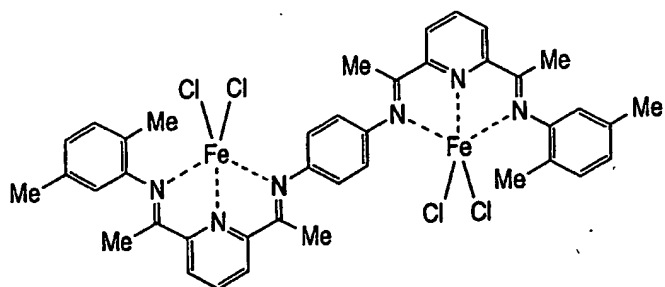
[化合物 32]



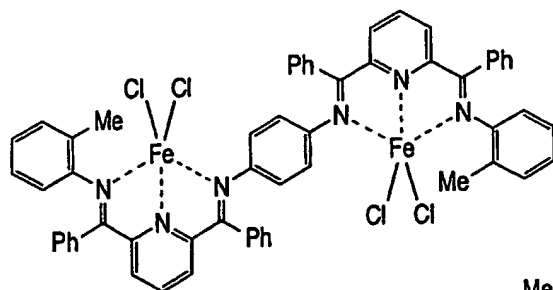
[化合物 33]



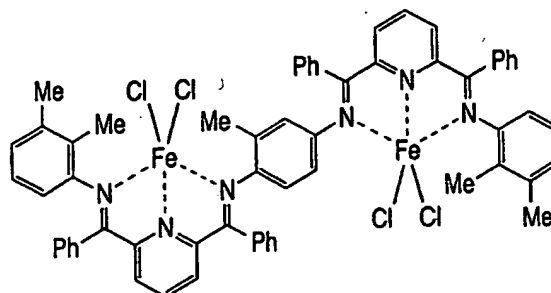
[化合物 34]



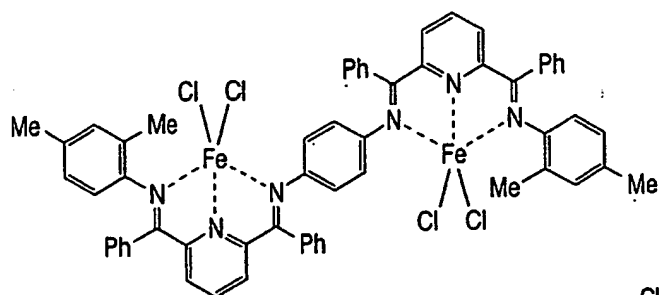
[化合物 35]



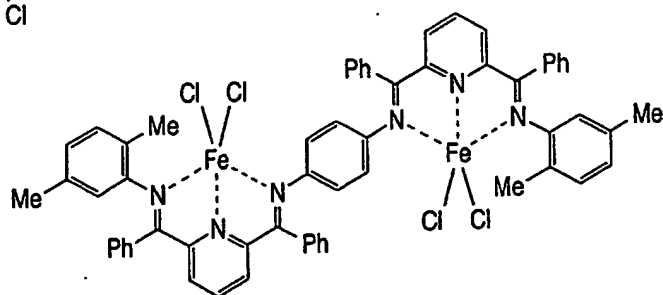
[化合物 36]



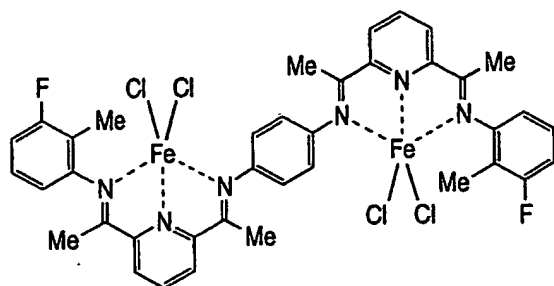
[化合物 37]



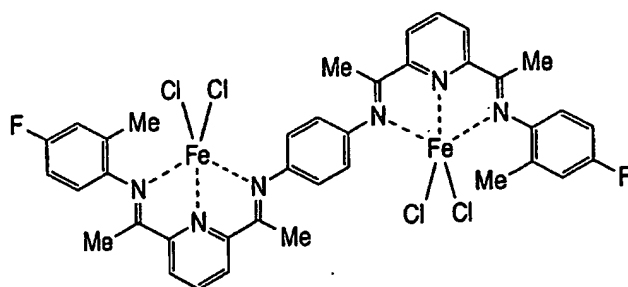
[化合物 38]



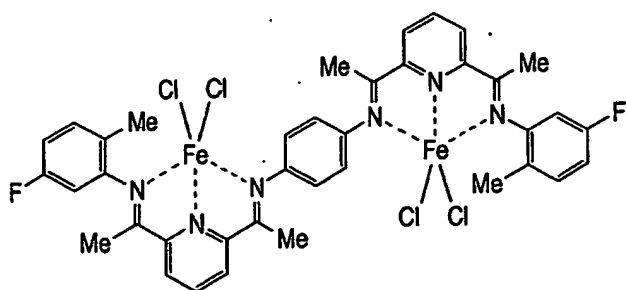
[化合物 39]



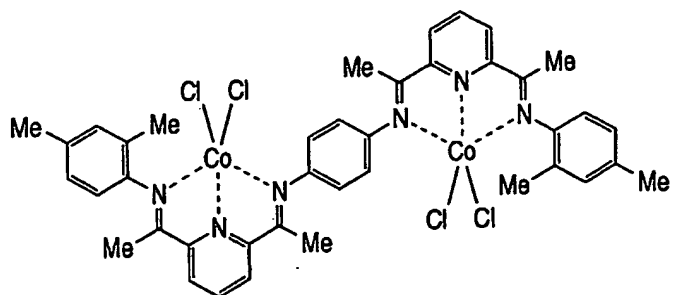
[化合物 40]



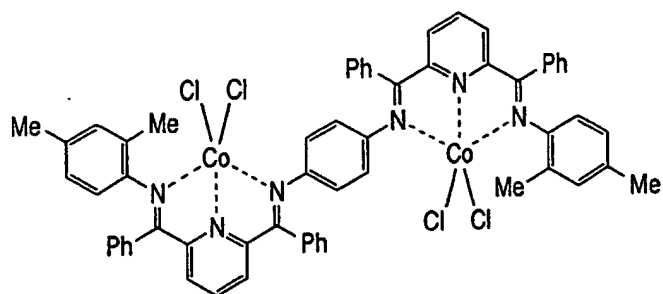
[化合物 41]



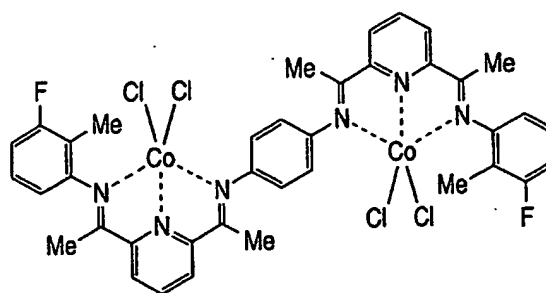
[化合物 42]



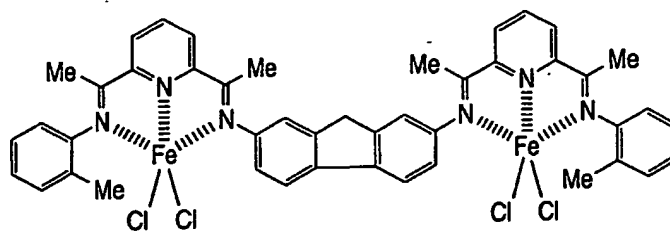
[化合物 43]



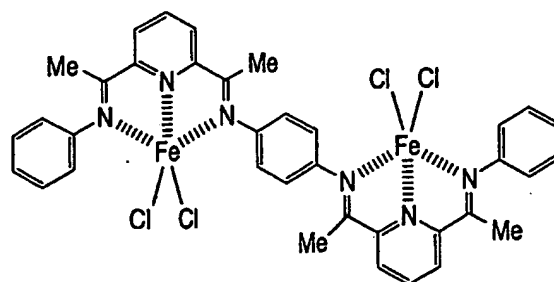
[化合物 44]



[化合物 45]

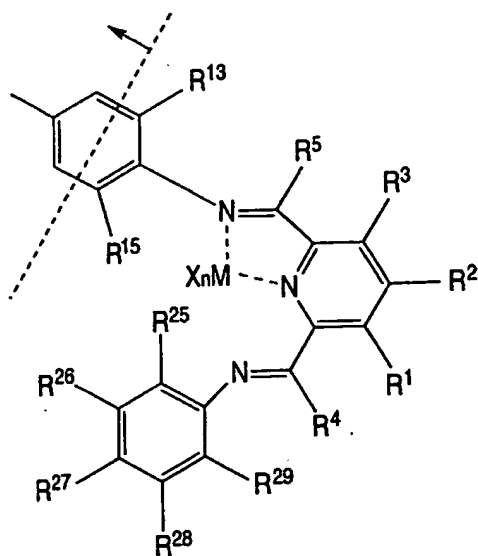


[化合物 46]



[化合物 47]

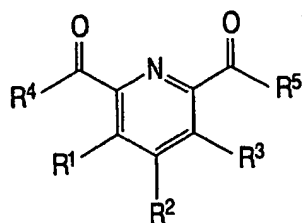
これらの中で好ましいものは、前記したように鉄の錯体、コバルトの錯体であるが、特に好ましいのは鉄の錯体である。また、遷移金属化合物としては、一般式（４）で表される化合物が好ましく、一般式（４）における R^6 がフェニル基あるいは、メチル基やエチル基などの低級アルキル基で置換されたアルキルアリアル基であることが好ましい。このような遷移金属化合物は下記のように、図示することが出来る。



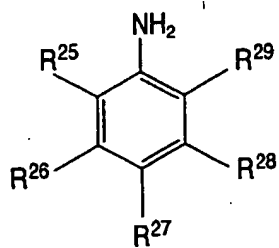
上図は一般式(4)の右半分を表したものである。上図において、 R^{13} は(5B)における R^{22} であてもよく、 R^{15} は(5B)における R^{21} であてもよい。上図においては、遷移金属Mと隣接する R^{13} 、 R^{15} 、 R^{25} 、 R^{29} が触媒性能と関係する場合が多い。すなわち、 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{25} 、 R^{29} のうちの2個が低級アルキルであり、2個が水素原子である場合、高活性な触媒を得ることが出来る。一方 R^{13} 、 R^{15} 、 R^{25} 、 R^{29} のうちの1個が低級アルキルであり、3個が水素原子である場合、あるいは R^{13} 、 R^{15} 、 R^{25} 、 R^{29} のすべてが水素原子である場合には、重質分やワックス成分の少ない α -オレフィン製造用触媒を得ることが出来る。この場合において、 α -オレフィン選択率が高いという点で前者の方が好適である。具体的には活性の高い触媒を与える遷移金属化合物としては、化合物3、化合物27、化合物28及び化合物29が好ましい。重質分やワックス分の生成の少ない触媒を与える遷移金属化合物としては、化合物31、34、46及び47が好ましい。また、活性が高く、重質分やワックス分の生成の少ない触媒を与える遷移金属化合物としては、化合物30が好ましい。

前記一般式(1)で表される遷移金属化合物の製造方法としては特に制限はなく、一例として、ジイミン配位子を有する遷移金属化合物の製造方法について述べる。本発明の遷移金属化合物における配位子(ジイミノ基)の合成方法としては、下記一般式(6)で表されるケトン化合物と一般式(7)で表されるアニリン化合物と一般式(8A)で表されるフェニレンジアミン化合物、あるいは、一般式(8B)で表される化合物を反応させる方法が挙げられる。なお、一般式(7)における $R^{25} \sim R^{29}$ としては、それぞれ独立に水素原子、メチル

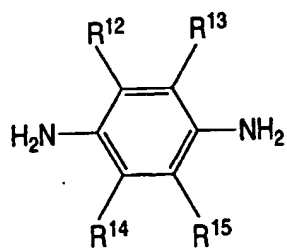
基、エチル基等が挙げられる。



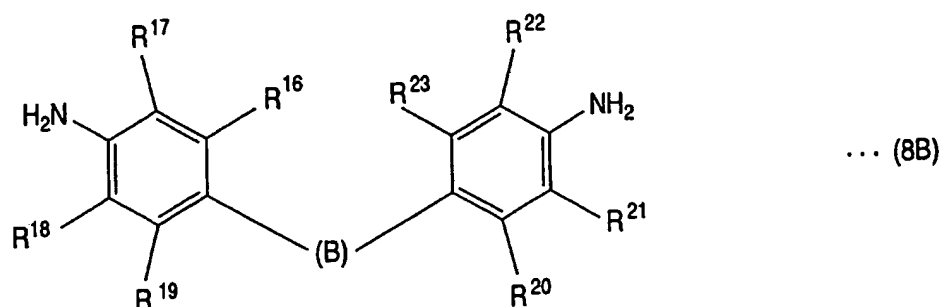
... (6)



... (7)



... (8A)



これらの化合物を反応させる場合は、蟻酸等の有機酸を触媒として用いてもよい。さらに、前記で得た配位子に遷移金属Mのハロゲン化合物 (MX^1_n 、 X^1 : ハロゲン) 或いはその水和物を反応させる方法により前記一般式 (1) で表される遷移金属化合物を製造することができる。

2. オレフィン重合触媒

本発明のオレフィン重合触媒は、下記 (A) 成分及び (B) 成分からなる触媒である。(A) 成分は周期律表第 8 ~ 10 族の遷移金属とヘテロ原子含有炭化水素基を含む基が 2 つ以上及び架橋基を含有する遷移金属化合物である。

(B) 成分は有機アルミニウム化合物 (B-1)、上記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物に変換しうるイオン性化合物 (B-2)、ルイス酸 (B-3) 及び粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物 (B-4) からなる化合物群の中から選ばれる少なくとも一種のである。

また、本発明のオレフィン重合触媒は、下記（Ａ）成分、（Ｂ）成分及び（Ｃ）成分からなる触媒である。

（Ａ）成分は周期律表第８～１０族の遷移金属とヘテロ原子含有炭化水素基を含む基が２つ以上及び架橋基を含有する遷移金属化合物である。

（Ｂ）成分は有機アルミニウム化合物（Ｂ－１）、上記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物に変換するイオン性化合物（Ｂ－２）、ルイス酸（Ｂ－３）及び粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物（Ｂ－４）からなる化合物群の中から選ばれる少なくとも一種のである。

（Ｃ）成分は有機金属化合物である。

以下、各成分について説明する。

（Ａ）成分

（Ａ）成分は、周期律表第８～１０族の遷移金属とヘテロ原子含有炭化水素基を含む基が２つ以上及び架橋基を含有する遷移金属化合物である。周期律表第８～１０族の遷移金属としては、特に制限はないが好ましくは鉄、コバルト、パラジウム及びニッケルが挙げられる。ヘテロ原子含有炭化水素基としては、含酸素炭化水素基（例えば、アルコキシ基等）、含窒素炭化水素基（例えば、アミノ基、イミノ基等）、含硅素炭化水素基（例えば、 $-SiR_3$ で表されるシリル基等）などが挙げられる。なかでも好ましくは含窒素炭化水素基である。架橋基としては特に制限はなく、ヘテロ原子含有基や炭化水素基が挙げられる。なかでも炭化水素基が好ましく、特に芳香族基を含む架橋基が好ましい。（Ａ）成分としてより具体的には、前記の遷移金属化合物が挙げられる。なお、（Ａ）成分としては、前記一般式（１）における Z （重合度）が同一の化合物であってもよく、異なるものの混合

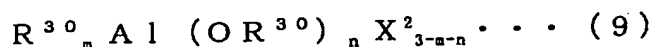
物であってもよい。

(B) 成分

(B) 成分は、有機アルミニウム化合物 (B-1)、上記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物に変換するイオン性化合物 (B-2)、ルイス酸 (B-3) 及び粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物 (B-4) からなる化合物群の中から選ばれる少なくとも一種である。

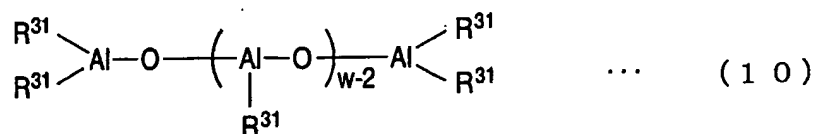
(B-1) 有機アルミニウム化合物

有機アルミニウム化合物としては、下記一般式 (9) で表されるアルキル基含有アルミニウム化合物が挙げられる。



(式中、 R^{30} は炭素数 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 4 のアルキル基を示し、 R^{30} が 2 以上ある場合は、同一でも異なってもよい。 X^2 は水素原子或いはハロゲン原子を示す。また、 m は $0 < m \leq 3$ 、好ましくは 2 或いは 3、最も好ましくは 3 であり、 n は $0 \leq n < 3$ 、好ましくは 0 或いは 1 である。また、 $0 < m + n \leq 3$ である。)

また、有機アルミニウム化合物としては、下記一般式 (10)



(式中、 R^{31} は炭素数 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 12 のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基或いはハロゲン原子を示し、 w は平均重合度を示し、通常 2 ~ 50、好ましくは 2 ~ 40 の整数である。なお、各 R^{31} は同じでも異なっ

ていてもよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (11)



(式中、 R^{31} 及び w は前記一般式 (10) におけるものと同じである。)

で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。

なお、アルミノキサンとしては、炭化水素溶媒に不溶性のものであってもよいし、炭化水素溶媒に可溶であってもよい。好ましくは、炭化水素溶媒に可溶であって、かつ $^1\text{H-NMR}$ より測定した残留有機アルミニウム化合物が 10 重量% 以下の場合である。さらに好ましくは、残留有機アルミニウム化合物が 3~5 重量% 以下、特に好ましくは、2~4 重量% 以下である。残留有機アルミニウム化合物が 10 重量% を超えると、重合活性が低下することがある。

このようなアルミノキサンを得る方法としては、例えば、アルミノキサンの溶液を加温減圧により溶媒を留去し乾固させる方法（ドライアップ法とも言う）が挙げられる。

また、アルミノキサンから炭化水素溶媒に不溶な成分を除去する方法としては、例えば、炭化水素溶媒に不溶な成分を自然沈降させ、その後デカンテーションにより分離する方法が挙げられる。或いは、遠心分離等の操作により分離する方法でもよい。その後、さらに回収した可溶解成分をG 5 ガラス製フィルター等を用い、窒素気流下にてろ過した方が不溶な成分が充分除去されるので好ましい。このようにして得られるアルミノキサンは時間の経過とともにゲル成分が増加することがあるが、調製後 4 8 時間以内に使用することが好ましく、調製後直ちに使用することが特に好ましい。アルミノキサンと炭化水素溶媒の割合は、特に制限はないが、炭化水素溶媒 1 リットルに対しアルミノキサン中のアルミニウム原子が 0. 5 ~ 1 0 モルとなるような濃度で用いることが好ましい。

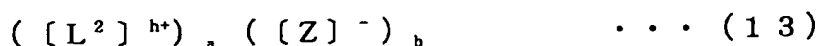
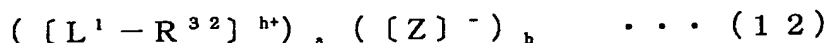
なお、前記の炭化水素溶媒溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメン等芳香族炭化水素やペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等脂肪族炭化水素やシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等脂環式炭化水素やナフサ、ケロシン、ライトガスオイル等石油留分等が挙げられる。

アルミノキサンとしては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等のアルキルアルミノキサンが好ましい。なかでもメチルアルミノキサンがさらに好ましい。これらのアルミノキサンは一種単独で用いてもよいし、また二種以上を組み合わせたものや、異なるアルキル基（例えば、メチル基とイソブチル基

)を有するアルミノキサンを用いてもよい。

(B-2) イオン性化合物

前記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物に変換しうるイオン性化合物としては、いずれのものでも使用できるが、特に効率的に重合活性点を形成できるなどの点から、次の一般式(12)、(13)で表されるものを好適に使用することが出来る。



(上式において、 L^2 は M^1 、 $R^{3,3}$ 、 $R^{3,4}$ 、 M^2 、 $R^{3,5}$ 、 C 又は $R^{3,6}$ 、 M^2 である。)

上記(11)、(12)式中、 L^1 はルイス塩基を示す。 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 又は $[Z^2]^-$ を示す。 $[Z^1]^-$ は複数の基が元素に結合したアニオン、すなわち $[M^3 G^1 G^2 \dots G^f]^-$ であり、 M^3 は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。 $G^1 \sim G^f$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。 f は $[(\text{中心金属} M^3 \text{の原子価}) + 1]$ の整数を示す。 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数(pK_a)が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、あるいは一般的に超強酸と定義される共役塩基を示す。また、ルイス塩基が配位していてもよ

い。また、 R^{32} は水素原子，炭素数1～20のアルキル基，炭素数6～20のアリール基，アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{33} 及び R^{34} はそれぞれシクロペンタジエニル基，置換シクロペンタジエニル基，インデニル基又はフルオレニル基を示し、 R^{35} は炭素数1～20のアルキル基，アリール基，アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。 R^{36} はテトラフェニルポリフィリン，フタロシアニンなどの大環状配位子を示す。 h は $[L^1 - R^{32}]$ ， $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数である。 a は1以上の整数であり、 $b = (h \times a)$ の関係を満たす。 M^1 は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を示し、 M^2 は、周期律表第7～12族元素を示す。

ここで、 L^1 の具体例としては、アンモニア，メチルアミン，アニリン，ジメチルアミン，ジエチルアミン， N -メチルアニリン，ジフェニルアミン， N ， N -ジメチルアニリン，トリメチルアミン，トリエチルアミン，トリ- n -ブチルアミン，メチルジフェニルアミン，ピリジン， p -ブロモ- N ， N -ジメチルアニリン， p -ニトロ- N ， N -ジメチルアニリンなどのアミン類、トリエチルホスフィン，トリフェニルホスフィン，ジフェニルホスフィンなどのホスフィン類、テトラヒドロチオフェンなどのチオエーテル類、安息香酸エチルなどのエステル類、アセトニトリル，ベンゾニトリルなどのニトリル類などを挙げることができる。

R^{32} の具体例としては水素，メチル基，エチル基，ベンジル基，トリチル基などを挙げることができ、 R^{33} ， R^{34} の具体例としては、シクロペンタジエニル基，メチルシクロペンタジエニル基，エチルシクロペンタジエニル基，ペンタメチルシクロペンタジエニル基などを挙げるができる。 R^{35} の具体例としては、フェニル基， p -ト

リル基, p-メトキシフェニル基などを挙げることができ、 R^{36} の具体例としてはテトラフェニルポルフィン, フタロシアニン, メタリルなどを挙げることができる。また、 M^1 の具体例としては、Li, Na, K, Ag, Cu, Br, Iなどを挙げることができ、 M^2 の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Znなどを挙げることができる。

また、 $[Z^1]^-$ 、すなわち $[M^3 G^1 G^2 \cdots G^f]^-$ において、 M^3 の具体例としてはB, Al, Si, P, As, Sbなど、好ましくはB及びAlが挙げられる。また、 $G^1, G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基, ジエチルアミノ基など、アルコキシ基若しくはアリールオキシ基としてメトキシ基, エトキシ基, n-ブトキシ基, フェノキシ基など、炭化水素基としてメチル基, エチル基, n-プロピル基, イソプロピル基, n-ブチル基, イソブチル基, n-オクチル基, n-エイコシル基, フェニル基, p-トリル基, ベンジル基, 4-tert-ブチルフェニル基, 3, 5-ジメチルフェニル基など、ハロゲン原子としてフッ素, 塩素, 臭素, ヨウ素, ヘテロ原子含有炭化水素基としてp-フルオロフェニル基, 3, 5-ジフルオロフェニル基, ペンタクロロフェニル基, 3, 4, 5-トリフルオロフェニル基, ペンタフルオロフェニル基, 3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基, ビス(トリメチルシリル)メチル基など、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基, トリメチルシリル基, トリメチルゲルミル基, ジフェニルアルシン基, ジシクロヘキシルアンチモン基, ジフェニル硼素などが挙げられる。

また、非配位性のアニオンすなわちpKaが-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としてはトリフルオロメタンスルホン酸アニオ

ン (CF_3SO_3)⁻, ビス (トリフルオロメタンスルホニル) メチル
 アニオン, ビス (トリフルオロメタンスルホニル) ベンジルアニオン,
 ビス (トリフルオロメタンスルホニル) アミド, 過塩素酸アニオン (ClO_4)⁻,
 トリフルオロ酢酸アニオン (CF_3CO_2)⁻ ヘキサフル
 オロアンチモンアニオン (SbF_6)⁻, フルオロスルホン酸アニオン (FSO_3)⁻,
 クロロスルホン酸アニオン (ClSO_3)⁻, フルオロ
 スルホン酸アニオン / 5-フッ化アンチモン ($\text{FSO}_3/\text{SbF}_5$)⁻,
 フルオロスルホン酸アニオン / 5-フッ化砒素 ($\text{FSO}_3/\text{AsF}_5$)⁻,
 トリフルオロメタンスルホン酸 / 5-フッ化アンチモン ($\text{CF}_3\text{SO}_3/\text{SbF}_5$)⁻ などを挙げることができる。

このような (B-2) 成分化合物の具体例としては、テトラフェニル
 硼酸トリエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリ-*n*-ブチ
 ルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム, テト
 ラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸メチ
 ル (トリ-*n*-ブチル) アンモニウム, テトラフェニル硼酸ベンジル
 (トリ-*n*-ブチル) アンモニウム, テトラフェニル硼酸ジメチルジ
 フェニルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリフェニル (メチル)
 アンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム, テトラ
 フェニル硼酸メチルピリジニウム, テトラフェニル硼酸ベンジルピリ
 ジニウム, テトラフェニル硼酸メチル (2-シアノピリジニウム),
 テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリエチルアンモニウム,
 テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリ-*n*-ブチルアンモ
 ニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸トリフェニルア
 ンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸テトラ-*n*-
 ブチルアンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル) 硼酸
 テトラエチルアンモニウム, テトラキス (ペンタフルオロフェニル)

硼酸ベンジル（トリ-*n*-ブチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルジフェニルアンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニル（メチル）アンモニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアニリニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（2-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（4-シアノピリジニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム，テトラキス〔ビス（3，5-ジトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム，テトラフェニル硼酸フェロセニウム，テトラフェニル硼酸銀，テトラフェニル硼酸トリチル，テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1，1'-ジメチルフェロセニウム），テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム，テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン，テトラフルオロ硼酸銀，ヘキサフルオロ燐酸銀，ヘキサフルオロ砒素酸銀，過塩素酸銀，トリフルオロ酢酸銀，トリフルオロメタンスルホン酸銀

などを挙げることができる。(B-2)成分としては、なかでも硼素化合物が好ましい。

(B-3) ルイス酸

(B-3)成分のルイス酸については特に制限はなく、有機化合物でも固体状無機化合物でもよい。有機化合物としては、硼素化合物やアルミニウム化合物などが、無機化合物としてはマグネシウム化合物、アルミニウム化合物などが効率的に活性点を形成できる点から好ましく用いられる。該アルミニウム化合物としては例えばビス(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウムメチル、1,1'-ビ-2-ナフトキシ)アルミニウムメチルなどが、マグネシウム化合物としては例えば塩化マグネシウム、ジエトキシマグネシウムなどが、アルミニウム化合物としては酸化アルミニウム、塩化アルミニウムなどが、硼素化合物としては例えばトリフェニル硼素、トリス(ペンタフルオロフェニル)硼素、トリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]硼素、トリス[(4-フルオロメチル)フェニル]硼素、トリメチル硼素、トリエチル硼素、トリ-*n*-ブチル硼素、トリス(フルオロメチル)硼素、トリス(ペンタフルオロエチル)硼素、トリス(ノナフルオロブチル)硼素、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)硼素、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)硼素、トリス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル)フルオロ硼素、ジフェニルフルオロ硼素、ビス(ペンタフルオロフェニル)クロロ硼素、ジメチルフルオロ硼素、ジエチルフルオロ硼素、ジ-*n*-ブチルフルオロ硼素、ペンタフルオロフェニルジフルオロ硼素、フェニルジフルオロ硼素、ペンタフルオロフェニルジクロロ硼素、メチルジフルオロ硼素、エチルジフルオロ硼素、*n*-ブチルジフルオロ硼素などが挙げられる。こ

これらのルイス酸は、一種用いてもよく、また二種以上を組合わせて用いてもよい。

(B-4) 粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物

粘土とは、細かい含水ケイ酸塩鉱物の集合体であって、適当量の水を混ぜてこねると可塑性を生じ、乾かすと剛性を示し、高温で焼くと焼結するような物質である。また、粘土鉱物とは、粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩である。前記オレフィン重合触媒成分の調製には、粘土、粘土鉱物のいずれを用いてもよく、これらは、天然産のものでも、人工合成したものであってもよい。

また、イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で、平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、これに含有されるイオンが交換可能なものである。粘土鉱物の中には、イオン交換性層状化合物であるものもある。

これらについて、その具体例を示すと、例えば粘土鉱物としてフィロ珪酸類を挙げることができる。フィロ珪酸類としては、フィロ珪酸やフィロ珪酸塩がある。フィロ珪酸塩には、天然品として、スメクタイト族に属するモンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、雲母族に属するイライト、セリサイト及びスメクタイト族と雲母族または雲母族とバーミクキュライト族との混合層鉱物等を挙げることができる。また、合成品として、フッ素四珪素雲母、ラポナイト、スメクトン等を挙げることができる。その他、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 及び $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 等の粘土鉱物ではない層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物を用いることができる。

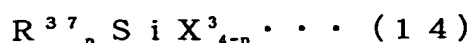
また、イオン交換性層状化合物に属さない粘土および粘土鉱物としては、モンモリロナイト含量が低いためベントナイトと呼ばれる粘土、

モンモリロナイトに他の成分が多く含まれる木節粘土、ガイロメ粘土、繊維状の形態を示すセピオライト、パリゴルスカイト、また、非結晶質あるいは低結晶質のアロフェン、イモゴライト等がある。これら（B-4）成分の中でも、粘土または粘土鉱物が好ましく、具体的には、フィロ珪酸類が好ましく、さらにスメクタイトが好ましく、特に好ましいのはモンモリロナイトである。

（B-4）成分としては、粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物の体積平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。また、一般に粒子の粒子形状は粒径分布を有するが、（B-4）成分としては、粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物の体積平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であって、体積平均粒子径が $3.0\mu\text{m}$ 以下の含有割合が10重量%以上である粒径分布を有することが好ましく、体積平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であって、体積平均粒子径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の含有割合が10重量%以上である粒径分布を有することがさらに好ましい。体積平均粒子径及び含有割合の測定方法としては、例えば、レーザー光による光透過性で粒径を測定する機器（GALAI Production Ltd. 製のCIS-1）を用いる測定方法が挙げられる。

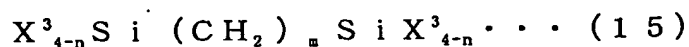
さらに、（B-4）成分としては、粘土、粘土鉱物およびイオン交換性層状化合物中の不純物を除去し、また、これらの構造や機能に変化を与えることにより、触媒成分としてより好ましい形態とするために、化学処理を施すことが望ましい。

例えば、有機シラン化合物で処理することもできる。有機シラン化合物としては、下記一般式（14）で表される有機シラン化合物が挙げられる。



〔式中、 $R^{3'}$ は、珪素原子と直接結合する部位の原子が、炭素原子、珪素原子または水素原子である置換基であり、 X^3 は、珪素原子と直接結合する部位の原子が、ハロゲン原子、酸素原子または窒素原子である置換基であり、 $R^{3'}$ および X^3 が複数存在するときには、複数の $R^{3'}$ または X^3 は同一でも異なってもよい。 n は、1～3の整数である。〕

また、前記有機シラン化合物は、下記一般式(15)



〔式中、 X^3 は、珪素原子と直接結合する部位の原子が、ハロゲン原子、酸素原子または窒素原子である置換基であり、 X^3 が複数存在するときには、複数の X^3 は同一でも異なってもよい。 m は1～10、 n は1～3を表す。〕

で表されるビスシリル体や、多核のポリシロキサン、ポリシラザンなどの形態であってもよい。

前記一般式で表される有機シラン化合物の具体的な化合物としては、例えば、トリメチルシリルクロリド、トリエチルシリルクロリド、トリイソプロピルシリルクロリド、*t*-ブチルジメチルシリルクロリド、*t*-ブチルジフェニルシリルクロリド、フェネチルジメチルシリルクロリド等のトリアルキルシリルクロリド類、ジメチルシリルジクロリド、ジエチルシリルジクロリド、ジイソプロピルシリルジクロリド、ジ-*n*-ヘキシルシリルジクロリド、ジシクロヘキシルシリルジクロリド、ドコシルメチルシリルジクロリド、ビス(フェネチル)シリルジクロリド、メチルフェネチルシリルジクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、ジメシチルシリルジクロリド、ジトリルシリルジクロリド等のジアルキルシリルジクロリド類、ジアリールシリルジクロリド類、アルキルアリールシリルジクロリド類が挙げられる。

また、上記化合物におけるクロリドの部分进行他のハロゲン元素で置き換えたシリルハライド類、ビス（トリメチルシリル）アミド、ビス（トリエチルシリル）アミド、ビス（トリイソプロピルシリル）アミド、ビス（ジメチルエチルシリル）アミド、ビス（ジエチルメチルシリル）アミド、ビス（ジメチルフェニルシリル）アミド、ビス（ジメチルトリルシリル）アミド、ビス（ジメチルメンチルシリル）アミド等のジシラザン類、トリメチルシリルヒドロキシド、トリエチルシリルヒドロキシド、トリイソプロピルシリルヒドロキシド、tert-ブチルジメチルシリルヒドロキシド、フェネチルジメチルシリルヒドロキシド等のトリアルキルシリルヒドロキシド類、パーアルキルポリシロキシポリオールの慣用名で称せられるポリシラノール類、ビス（メチルジクロロシリル）メタン、1, 2-ビス（メチルジクロロシリル）エタン、ビス（メチルジクロロシリル）オクタン、ビス（トリエトキシシリル）エタン等のビスシリル類、ジメチルクロロシラン、（N, N-ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ジイソブチルクロロシラン等のヒドリドを有するシラン類が挙げられる。これら有機シラン化合物は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせる用いてもよい。

これらの有機シラン化合物の中でも、珪素原子と直接結合するアルキル基を少なくとも一個有するものが好ましく、アルキルシリルハライド類、特にジアルキルシリルハライド類が好適に使用される。そして、これら有機シラン化合物による処理は、水の存在下に行う方が効果的である。その場合、水は粘土類の結晶構造（特に積層構造）を崩し、有機シラン化合物と、粘土類との接触効率を高める作用をする。すなわち、その水が粘土類の結晶の層間を拡大させ、積層内の結晶に有機シラン化合物の拡散を促すのである。具体的に述べれば、これら

有機シラン化合物を用いて (B-4) 成分と接触処理することにより、有機シラン化合物処理 (B-4) 成分を調製するには、まず、(B-4) 成分を水に加えて、(B-4) 成分のコロイド水溶液を調製する。つぎに、このようにして調製した (B-4) 成分のコロイド水溶液に、上記有機シラン化合物を添加し、加熱攪拌することにより、(B-4) 成分のシラン化合物による処理を行う。この処理を行う際の温度は、常温～200℃において行うことができるが、その調製が容易な条件として100℃近傍の温度で処理するのが好ましい。そして、この処理時間は、使用する (B-4) 成分の種類や処理温度により一律ではないが、0.5～24時間とすればよい。

そして、この (B-4) 成分の接触処理に用いる有機シラン化合物の使用割合は、(B-4) 成分の重量1kgあたり、有機シラン化合物の珪素原子のモル数において0.001～1000、好ましくは0.01～100である。

以上の (B-4) 成分は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の重合用触媒における (A) 触媒成分と (B) 触媒成分との使用割合は、(B) 触媒成分として (B-1) 化合物を用いる場合には、好ましくはモル比で1:1～1:1000000、より好ましくは1:10～1:10000であり、また、(B-2) 化合物を用いる場合には、好ましくはモル比で10:1～1:100、より好ましくは2:1～1:10である。さらに (B-3) 化合物を用いる場合には、好ましくはモル比で10:1～1:200、より好ましくは5:1～1:100、さらに好ましくは2:1～1:50である。さらに (B-4) 化合物を用いる場合には、通常 (B-4) の単位重量 (g) に対し (A) 成分0.01～100ミリモル、好ましくは0.1

～1ミリモルである。また、(B-4)化合物を用いる場合には、後に述べる(C)有機金属化合物、なかでも有機アルミニウム化合物により前処理を行った上で用いることが好ましい。通常(B-4)の単位重量(g)に対し(C)成分0.1～1000ミリモル、好ましくは1～100ミリモルの範囲であるが、過剰に使用した場合でも、粘土等の懸濁スラリーを溶媒で洗浄し、系外に除去できる。

そして、これら(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組合わせて用いてもよい。

(C) 有機金属化合物

本発明のオレフィン重合触媒としては、必要に応じて(C)有機金属化合物を用いてもよい。

(C)成分の有機金属化合物としては、有機亜鉛化合物や有機マグネシウム化合物も使用できるが、安価で入手可能な有機アルミニウム化合物が好ましい。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*tert*-ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のハロゲンあるいはアルコキシ基含有のアルキルアルミニウム、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン等のアルモキサンなどを挙げることができる。中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましい。

(C)触媒成分の使用割合は、(A)触媒成分に対してモル比で0.1～10000、より好ましくは1～2000であり、特に好ましくは、10～1000である。

これら A 成分、B 成分、C 成分の接触処理は、アルゴンや窒素等の不活性気流中で行うのが好ましい。また、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等の炭化水素溶媒中において行うのが好ましい。さらに、触媒にとって有害な水や水酸基、アミノ基等の活性水素を有する化合物の存在しない系で行う方が好ましい。そのためには、(C) 成分を用いて予め系内から水や活性水素を有する化合物を除去した方がよい。すなわち、(A)、(B) 及び (C) を接触して得られたものを触媒として使用した方がよい。なお、この (C) 成分は必ずしも触媒調製時に使用する必要はなく、オレフィンの重合時に反応系内で使用してもよい。接触の温度については常温～溶媒の沸点の範囲であればよい。

3. オレフィンの重合方法

本発明のオレフィンの重合方法は、上記の触媒を用いて、必要により前記 (C) 成分の存在下、オレフィンを重合させる方法である。オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、オクテン-1 等の α -オレフィンが挙げられる。好ましくは、エチレンを重合させる方法である。この重合を行う方法については、特に制限はなく、溶媒を用いる溶液反応法をはじめ、実質上溶媒を用いない液相無溶媒反応法、気相反応法など任意の方法を採用することができ、また連続反応、回分式反応のいずれであってもよい。溶媒を用いる場合には、その溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素溶媒を挙げることができ、これらの溶媒は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。溶媒を用いる場合の触媒の使用量は、溶媒 1 リットル当たり、(A) 成分が、通常、0.1～100 マイクロモル、好ましくは 1～20 マイクロモルの範囲において行うのが反応活性の面から有利である。反応条

件については特に限定されないが、反応温度は、通常 $-78 \sim 200$ ℃、好ましくは常温 ~ 150 ℃の範囲である。反応系のオレフィン圧については、通常常圧 ~ 15 MPa、好ましくは常圧 ~ 8 MPaの範囲、より好ましくは常圧 ~ 5 MPaの範囲である。また、反応に際しての分子量の調節は、公知の手段、例えば温度や圧力の選定等により行うことができる。本発明により、分子量が $10,000$ を超えるポリオレフィンや分子量が $10,000$ 以下で末端にビニル基を有する直鎖状の α -オレフィン（オリゴマーともいう）が安価に製造できる。得られたポリオレフィンやオリゴマーは、それぞれ各種成形体や合成潤滑油または洗剤原料等に用いられる。

次に、本発明を具体的に実施例にて説明するが、本発明はこれらの例によってなんら制限されるものではない。

最初に、エチレンの重合により得られる生成物の分析方法について述べる。固形物は、ろ過分離し、 120 ℃で 12 時間乾燥し質量を測定した。常温で気体又は溶媒に可溶な生成物はガスクロマトグラフィーにより以下に示す分析条件にて組成分析及び純度分析を行った。

(1) 組成分析

島津製GC-14A型ガスクロマトグラフにて、FID検出器を用い測定した。カラムは、ジーエルサイエンス社製TC-1（長さ 15 m、内径 0.53 mm、膜厚 1.5 μ m）を用いた。キャリアーガスはHeを用いた。温度プログラムは次の通り。 40 ℃、 5 分保持後、 10 ℃/分で 320 ℃まで昇温し、 10 分保持した。インジェクション、検出器とも 320 ℃にて行った。また実施例記載のように、ウンデカンを用いた内部標準として測定した。

(2) 純度分析

島津製GC-14A型ガスクロマトグラフにて、FID検出器を用

い測定した。カラムは、ヒューレットパッカード社製Ultra-2（長さ25m、内径0.20mm、膜厚0.33 μ m）を用いた。キャリアガスはHeを、メイクアップガスは窒素を用いた。温度プログラムは次の通り。90℃から1.5℃/分で200℃まで昇温し、直ちに8℃/分で270℃まで昇温した。その後70分保持した。インジェクション、検出器とも270℃にて行った。

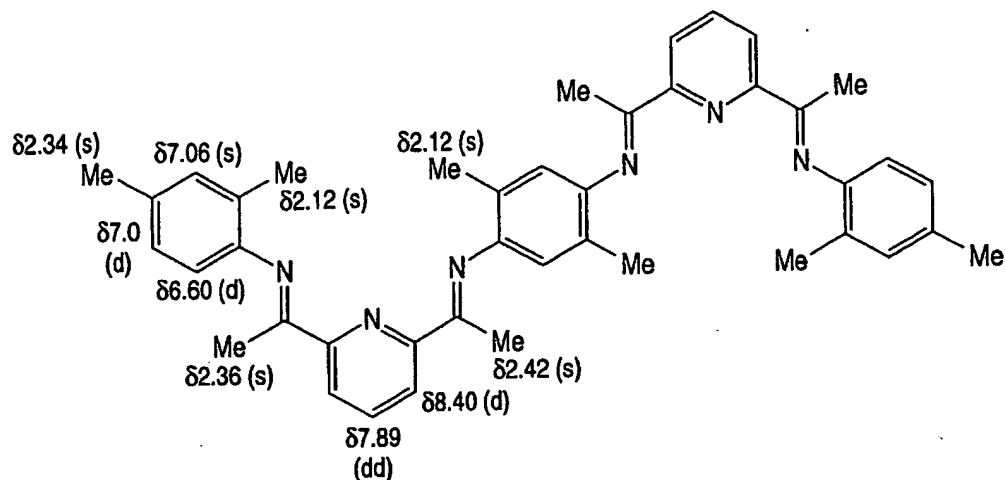
ここで、炭素数xの留分をCxで示すと、Cxの純度とは、炭素数x留分中に含まれるノルマル-1-オレフィンの割合（重量%）を示す。

〔実施例1〕化合物3の合成

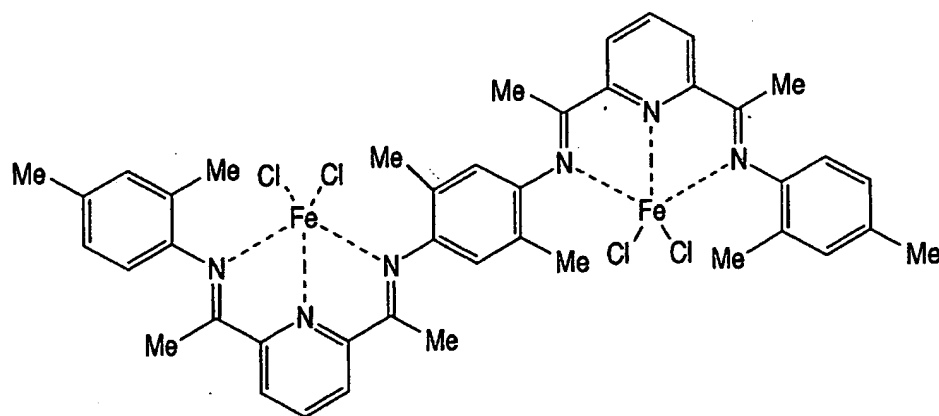
（1）配位子合成

300mlフラスコ中にて、メタノール100ml、2,6-ジアセチルピリジン1.63g〔分子量163.18、1.0mmol〕、2,4-ジメチルアニリン4.84g〔分子量121.18、4.0mmol〕、および2,5-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン680mg〔分子量136.20、5mmol〕を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにギ酸0.6mlを加え12時間攪拌し、反応を行なった。得られた薄黄色の結晶を、ろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥した。この結晶の¹H-NMRを測定したところ、下記の目的生成物〔分子量632.85、1.46g、2.3mmol、収率46%〕が得られた。

¹H-NMR〔90MHz、溶媒：CDCl₃、テトラメチルシラン基準（ δ 0.00）〕：



次に、窒素気流下にて、ここで得られた上記配位子〔分子量 632.85、633 mg、1.0 mmol〕のテトラヒドロフラン溶液（20 ml）、および塩化第一鉄（II）・4水和物〔式量：198.81、437 mg、2.2 mmol〕のテトラヒドロフラン溶液（20 ml）を100 ml シュレンク管中にて混ぜ、12時間反応させた。得られた青紫色固体を、ろ過、テトラヒドロフラン洗浄、減圧乾燥し、上記錯体（化合物3）を得た〔分子量 886.35、885 mg、1.0 mmol、収率 100%〕。

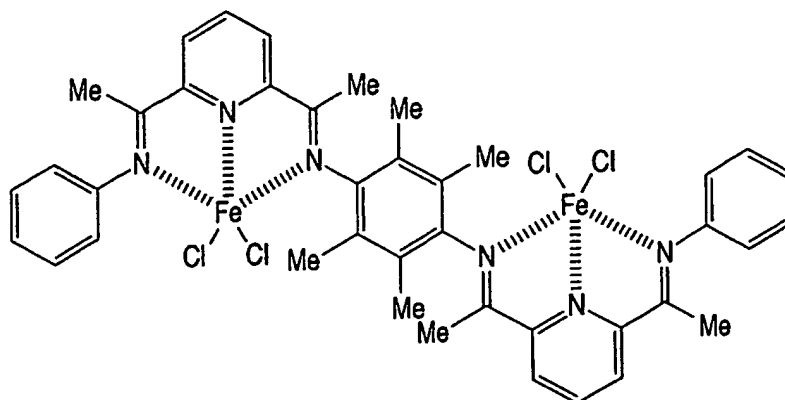


(化合物 3)

〔実施例 2〕 エチレンの重合

内容積 1 L のオートクレーブにトルエン 250 mL、ポリメチルアルミノキサンのトルエン溶液（東ソー・アクゾ社製、濃度 1 mmol/mL）0.5 mL を添加し、次いで実施例 1 で得た化合物 3 の 1 μ mol/mL トルエン懸濁液 0.25 mL を加えた。更に、内部標準としての n-ウンデカン 10 g を加え、50℃まで昇温した。昇温後、圧力 1.0 MPa を保てるようにエチレンを連続的に供給しながら、温度 50℃にて、30 分間反応を行なった。その後、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を添加し反応を停止した。

反応後、オートクレーブを脱圧し、ガス成分は、湿式流量計で全容量を測定した後、ガスクロマトグラフィーにより成分分析し、定量した。溶液中の α -オレフィン は n-ウンデカン を内部標準としてガスクロマトグラフィーにより定量した。また、固形物はろ過分離し、120℃で 12 時間乾燥し定量した。その結果、全生成物重量は 138 g であった。鉄金属当たりのオリゴマー活性は、9870 kg/g-F e · h であった。先に述べた分析方法により得られた生成物の組成分布および純度の結果は、それぞれ表 1，表 2 に示す。なお、表中の C_x は、それぞれ炭素数 x の留分を示す。C⁺₂₀ は、炭素数 20 以上の留分を示す。重質分は、重合により得られた固体状のポリマーを示す。



(化合物 27)

〔実施例 3〕 化合物 27 の合成

(1) 配位子の合成

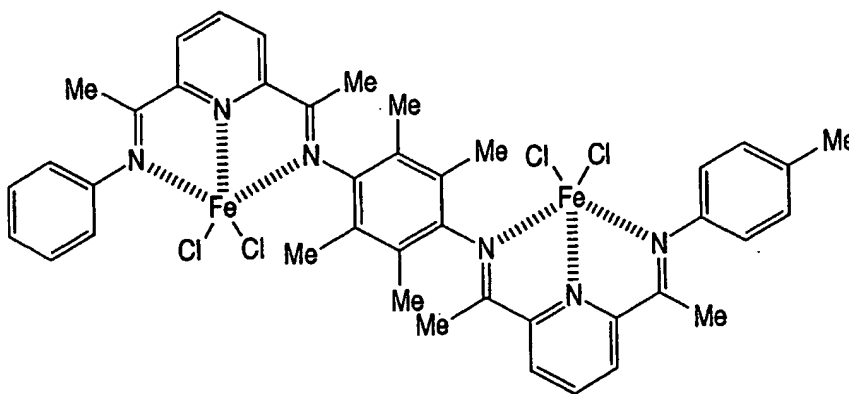
300mL フラスコ中にて、メタノール 100mL、2, 6-ジアセチルピリジン 19.6g [分子量 163.18、120mmol] 及びアニリン 55.9g [分子量 93.13、600mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにギ酸 0.6mL を加え、室温にて 12 時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥し、2, 6-ジアセチルピリジン-ジフェニルイミン 34.5g [分子量 313.40、110mmol、収率 91%] を得た。

300mL フラスコ中にて、テトラヒドロフラン 100mL、2, 6-ジアセチルピリジン-ジフェニルイミン 6.3g [20mmol] 及び 2, 3, 5, 6-テトラメチル 1, 4-フェニレンジアミン 0.82g [分子量 164.25、5mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにギ酸 0.6mL を加え、室温にて 12 時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、THF 洗浄、減圧乾燥した。この結晶の NMR を測定したところ、目的とする配位子 [分子量 604.79、1.58g、2.6mmol、収率 52%] であった。

$^1\text{H-NMR}$ [270MHz, 溶媒: CDCl_3 , クロロホルム基準 (δ 7.24)]: δ 2.01 (12H, s), δ 2.27 (6H, s), δ 2.43 (6H, s), δ 6.86 (4H, d), δ 7.13 (2H, dd), δ 7.36~7.42 (4H, dd), δ 7.91 (2H, dd), δ 8.37 (2H, d), δ 8.50 (2H, d)

(2) 錯体合成

次に窒素気流下にて、ここで得られた配位子[分子量 604.79、605mg、1.0mmol]、*n*-ブタノール 10ml 及び塩化第一鉄(II)・4水和物[式量 198.81、437mg、2.2mmol]を 100ml シュレンク管内で混ぜ、80℃にて 30 分間反応させた。得られた固体をろ過、ヘキサン洗浄、減圧乾燥し、前記錯体(化合物 27)を得た[分子量 858.30、781mg、0.91mmol、収率 91%]。



(化合物 28)

[実施例 4] 化合物 28 の合成

(1) 配位子の合成

300mL フラスコ中にて、メタノール 100 mL、2,6-ジアセチルピリジン 9.8g[分子量 163.18、60mmol]及び4-メチルアニリ

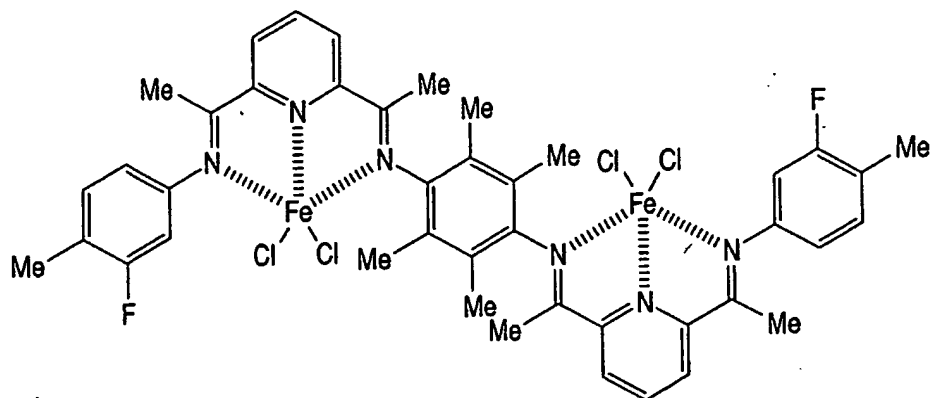
ン 32.1g [分子量 107.15、300mmol]を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにぎ酸 0.6 mL を加え、室温にて4時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥し、2, 6-ジアセチルピリジンジ (4-メチルフェニル) イミン 18.3g [分子量 341.45、53.6mmol、収率 89%]を得た。

300mL フラスコ中にて、テトラヒドロフラン 75mL、メタノール 30mL、2, 6-ジアセチルピリジンジ (4-メチルフェニル) イミン 15.4g [45mmol]及び2, 3, 5, 6-テトラメチル1, 4-フェニレンジアミン 1.85g [分子量 164.25、11.3mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにぎ酸 0.6mL を加え、0℃にて4時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、THF 洗浄、減圧乾燥した。この結晶のNMRを測定したところ、目的とする配位子[分子量 632.85、4.23 g、6.7mmol、収率 59%]であった。

$^1\text{H-NMR}$ [270MHz, 溶媒: CDCl_3 , クロロホルム基準 (δ 7.24)]: δ 2.00 (12H, s), δ 2.22 (6H, s), δ 2.37 (6H, s), δ 2.43 (6H, s), δ 6.77 (4H, d), δ 7.20 (4H, d), δ 7.90 (2H, dd), δ 8.36 (2H, d), δ 8.49 (2H, d)

(2) 錯体合成

上記方法により得られた配位子[分子量 632.85、633mg、1.0mmol]を用いること以外は〔実施例3〕の(2)と同様の操作を行い、前記錯体(化合物2.8)を得た[分子量 886.34、851mg、0.96mmol、収率 96%]。



(化合物 29)

〔実施例 5〕 化合物 29 の合成

(1) 配位子の合成

300mL フラスコ中にて、トルエン 40mL、シクロヘキサン 60 mL、2, 6-ジアセチルピリジン 7.84g[分子量 163.18、48mmol]及び 3-フルオロ 4-メチルアニリン 30.0g[分子量 125.15、240mmol]を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これに硫酸 0.5g を加え、還流下、4 時間攪拌し、反応を行った。トルエン及びシクロヘキサンを留去した後、メタノール 20 mL を加えると白色の結晶が析出した。この結晶ををろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥し、2, 6-ジアセチルピリジン-ジ (3-フルオロ 4-メチルフェニル) イミン 5.74g [分子量 377.44、15.2mmol、収率 31%]を得た。

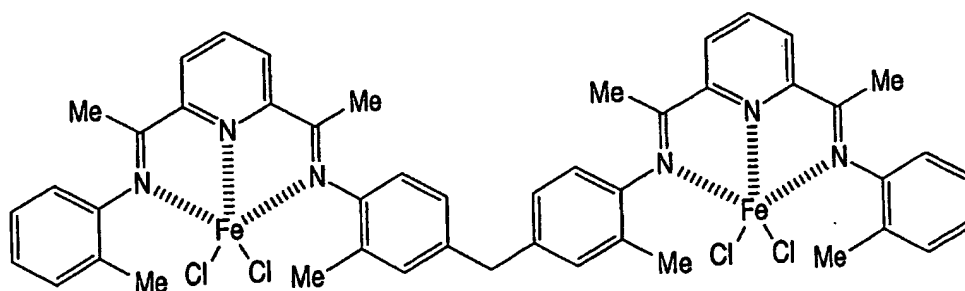
100 mL フラスコ中にて、テトラヒドロフラン 12 mL、メタノール 36 mL、2, 6-ジアセチルピリジン-ジ (3-フルオロ 4-メチルフェニル) イミン 4.53g [12mmol]及び 2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンジアミン 657mg[分子量 164.25、

3.0mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにぎ酸 0.3 mL を加え、0℃にて4時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥した。この結晶のNMRを測定したところ、目的とする配位子[分子量 668.83、1.42g、2.12mmol、収率 71%]であった。

$^1\text{H-NMR}$ [270MHz, 溶媒: CDCl_3 , クロロホルム基準 (δ 7.24)]: δ 2.00 (12H, s), δ 2.25 (6H, s), δ 2.29 (6H, s), δ 2.44 (6H, s), δ 6.54~6.58 (4H, d), δ 7.18 (2H, t), δ 7.91 (2H, dd), δ 8.34 (2H, d), δ 8.50 (2H, d)

(2) 錯体合成

上記方法により得られた配位子[分子量 668.83、669mg、1.0mmol]を用いること以外は〔実施例3〕の(2)と同様の操作を行い、前記錯体(化合物29)を得た[分子量 922.34、774mg、0.84mmol、収率 84%]。



(化合物 30)

〔実施例 6〕 化合物 30 の合成

(1) 配位子の合成

300mL フラスコ中にて、メタノール 100 mL、2, 6-ジアセチルピリジン 6.53g [分子量 163.18、40mmol] 及び 2-メチルアニリン 21.4g [分子量 107.15、200mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにぎ酸 0.6mL を加え、室温にて 4 時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥し、2, 6-ジアセチルピリジン-ジ(2-メチルフェニル)イミン 10.3g [分子量 341.45、30.3mmol、収率 76%] を得た。

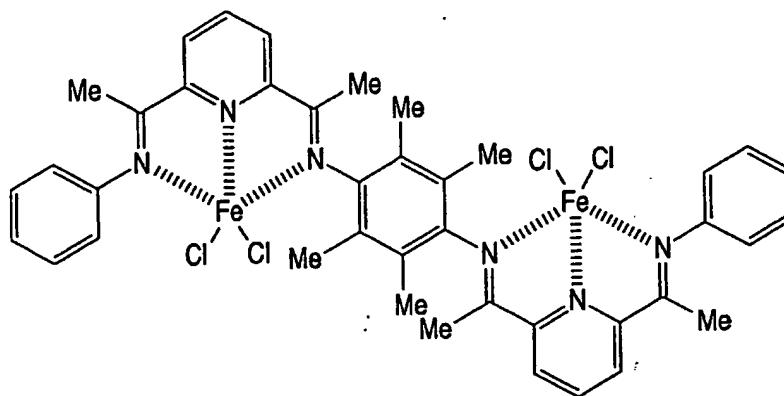
100mL フラスコ中にて、テトラヒドロフラン 10mL、メタノール 20mL、2, 6-ジアセチルピリジン-ジ(2-メチルフェニル)イミン 5.1g [15mmol] 及び 4, 4'-ジアミノ 3, 3'-ジメチルジフェニルメタン 850mg [分子量 226.32、3.75mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにぎ酸 0.6mL を加え、0℃にて 4 時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥した。この結晶の NMR を測定したところ、目的とする配位子 [分子量 694.92、1.25g、1.8mmol、収率 48%] であった。

$^1\text{H-NMR}$ [270MHz, 溶媒: CDCl_3 , クロロホルム基準 (δ 7.24)]: δ 2.12 (12H), δ 2.34 (6H, s), δ 2.37 (6H, s), δ 6.64 (2H, d), δ 6.69 (2H, d), δ 7.01~7.10 (6H, m), δ 7.18~7.26 (4H, m), δ 7.89 (2H, dd), δ 8.40 (4H, d)

(2) 錯体合成

上記方法により得られた配位子 [分子量 694.92、695mg、1.0mmol]

を用いること以外は〔実施例 3〕の（2）と同様の操作を行い、前記錯体（化合物 30）を得た[分子量 948.43、871mg、0.92mmol、収率 92%]。



(化合物 31)

〔実施例 7〕 化合物 31 の合成

（1）配位子の合成

300mL フラスコ中にて、メタノール 100mL、2,6-ジアセチルピリジン 19.6g[分子量 163.18、120mmol]及びアニリン 55.9g[分子量 93.13、600mmol]を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにギ酸 0.6mL を加え、室温にて 12 時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥し、2,6-ジアセチルピリジン-ジフェニルイミン 34.5g [分子量 313.40、110mmol、収率 91%]を得た。次いで、100mL フラスコ中にて、テトラヒドロフラン 35mL、メタノール 20mL、製造した 2,6-ジアセチルピリジン-ジフェニルイミン 1.57g [5mmol]及び 2,

5-ジメチル1,4-フェニレンジアミン 170mg [分子量 136.20、1.25mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにギ酸 0.3 mL を加え、 -20°C にて 7 時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥した。この結晶の NMR を測定したところ、目的とする配位子 [分子量 576.74、320mg、0.56mmol、収率 44%] であった。

$^1\text{H-NMR}$ [270MHz, 溶媒: CDCl_3 , クロロホルム基準 (δ 7.24)]: δ 2.13 (6H, s), δ 2.43 (6H, s), δ 6.61 (2H, s), δ 6.87 (4H, d), δ 7.14 (2H, dd), δ 7.87~7.93 (2H, dd), δ 8.34~8.44 (4H, dd)

(2) 錯体合成

上記方法により得られた配位子 [分子量 576.74、577mg、1.0mmol] を用いること以外は [実施例 3] の (2) と同様の操作を行い、前記錯体 (化合物 31) を得た [分子量 830.25、792mg、0.95mmol、収率 95%]。

[実施例 8] エチレンの重合

化合物 3 の $0.5\mu\text{mol}/\text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL のかわりに、化合物 27 の $0.5\mu\text{mol}/\text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL を使うこと以外は、実施例 2 と同様の操作を行った。

[実施例 9] エチレンの重合

化合物 3 の $0.5\mu\text{mol}/\text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL のかわりに、化合物 28 の $0.5\mu\text{mol}/\text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL を使うこと以外は、実施例 2 と同様の操作を行った。

[実施例 10] エチレンの重合

化合物 3 の $0.5 \mu\text{mol} / \text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL のかわりに、化合物 29 の $0.5 \mu\text{mol} / \text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL を使うこと以外は、実施例 2 と同様の操作を行った。

[実施例 11] エチレンの重合

化合物 3 の $0.5 \mu\text{mol} / \text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL のかわりに、化合物 30 の $0.5 \mu\text{mol} / \text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL を使うこと以外は、実施例 2 と同様の操作を行った。

[実施例 12] エチレンの重合

化合物 3 の $0.5 \mu\text{mol} / \text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL のかわりに、化合物 31 の $0.5 \mu\text{mol} / \text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL を使うこと以外は、実施例 2 と同様の操作を行った。

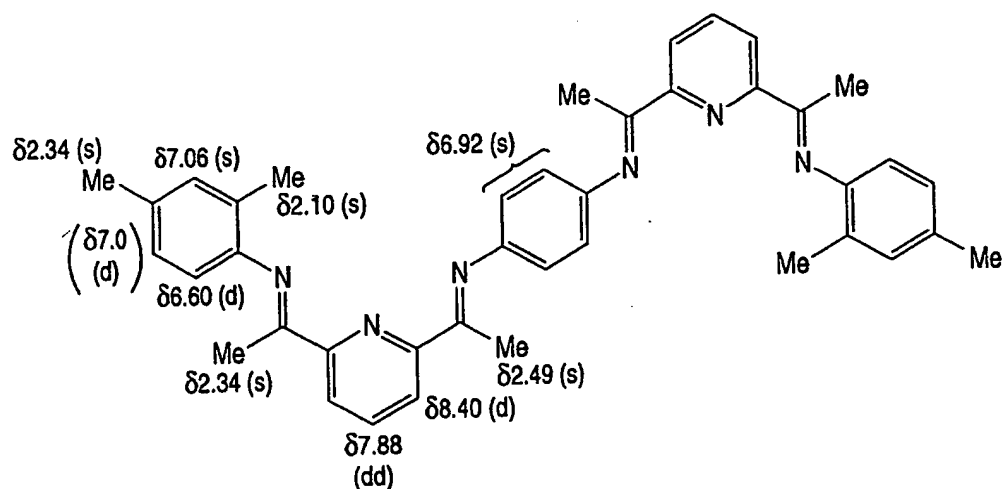
[実施例 8] ~ [実施例 12] における α -オレフィン分布および純度の結果をそれぞれ表 1, 表 2 に示す。

[実施例 13] 化合物 34 の合成

(1) 配位子合成

300 mL フラスコ中にて、メタノール 100 mL 、2, 6-ジアセチルピリジン 1.63 g [分子量 163.18 、 10 mmol]、2, 4-ジメチルアニリン 4.84 g [分子量 121.18 、 40 mmol]、および 1, 4-フェニレンジアミン 540 mg [分子量 108.14 、 5 mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにぎ酸 0.6 mL を加え 12 時間攪拌し、反応を行なった。得られた薄黄色の結晶を、ろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥した。この結晶の $^1\text{H-NMR}$ を測定したところ、下記の目的生成物 [分子量 604.80 、 1.78 g 、 2.95 mmol 、収率 59%] が得られた。

$^1\text{H-NMR}$ [90 MHz 、溶媒: CDCl_3 、テトラメチルシラン基準 ($\delta 0.00$)] :



(ベンゼン環領域 $\delta 6.5 \sim 7.2$)

(2) 錯体合成

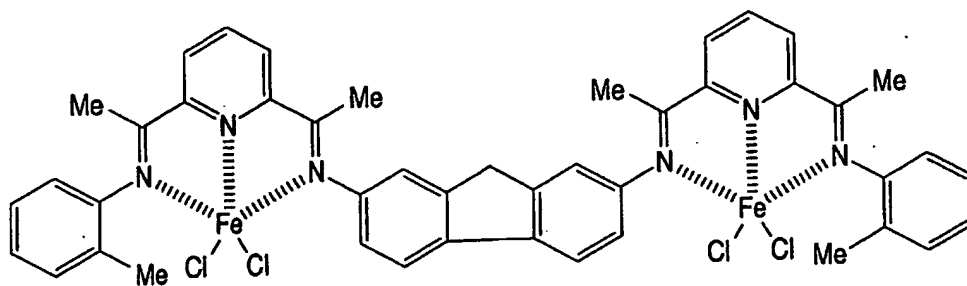
次に、窒素気流下にて、ここで得られた上記配位子〔分子量 604.80、605 mg、1.0 mmol〕のテトラヒドロフラン溶液（20 ml）、および塩化第一鉄（II）・4水和物〔式量：198.81、437 mg、2.2 mmol〕のテトラヒドロフラン溶液（20 ml）を100 ml シュレンク管中にて混ぜ、12時間反応させた。得られた青紫色固体を、ろ過、テトラヒドロフラン洗浄、減圧乾燥し、前記錯体（化合物 34）を得た〔分子量 858.30、810 mg、0.94 mmol、収率 94%〕。

〔実施例 14〕 エチレンの重合

内容積 1 L のオートクレーブにトルエン 250 mL、ポリメチルアルミノキサンのトルエン溶液（東ソー・アクゾ社製、濃度 1 mmol/mL）2.0 mL を添加し、次いで上記で得た化合物 34 の 0.5 μ mol/mL トルエン懸濁液 2.0 mL を加えた。更に、内部標準としての n-ウンデカン 10 g を加え、50℃まで昇温した。昇温後、圧力 1.0 MPa を保てるようにエチレンを連続的に供給しながら、

温度 50℃にて、30 分間反応を行なった。その後、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を添加し反応を停止した。

反応後、オートクレーブを脱圧し、ガス成分は、湿式流量計で全容量を測定した後、ガスクロマトグラフィーにより成分分析し、定量した。溶液中の α -オレフィン は n-ウンデカン を内部標準として前記ガスクロマトグラフィーにより定量した。また、固形物は全く得られなかった。その結果、全生成物重量は 59 g であった。鉄金属当たりの活性は、1054 kg/g-Fe・h であった。先に述べた分析方法により得られた生成物の組成分布および純度の結果を、それぞれ表 1、表 2 に示す。なお、表中の C_x は、それぞれ炭素数 x の留分を示す。 C^{+20} は、炭素数 20 以上の留分を示す。重質分は、重合によりえられる固形物を示す。



(化合物 46)

〔実施例 15〕 化合物 46 の合成

(1) 配位子の合成

300 mL フラスコ中にて、メタノール 100 mL、2,6-ジアセ

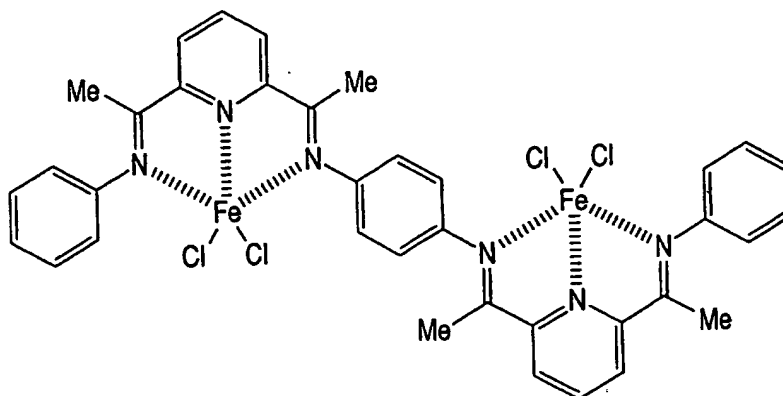
チルピリジン 6.53g [分子量 163.18、40mmol] 及び 2-メチルアニリン 21.4g [分子量 107.15、200mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにギ酸 0.6mL を加え、室温にて 4 時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥し、2,6-ジアセチルピリジン-2-イルイミン 10.3g [分子量 341.45、30.3mmol、収率 76%] を得た。次いで、100mL フラスコ中にて、テトラヒドロフラン 10mL、メタノール 20mL、2,6-ジアセチルピリジン-2-イルイミン 5.1g [15mmol] 及び 2,7-ジアミノフルオレン 1.96g [分子量 196.25、10mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにギ酸 0.6mL を加え、室温にて 4 時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥した。この結晶の NMR を測定したところ、目的とする配位子 [分子量 664.84、2.65g、4.0mmol、収率 53%] であった。

$^1\text{H-NMR}$ [270MHz, 溶媒: CDCl_3 , クロロホルム基準 ($\delta 7.24$)] : $\delta 2.14$ (6H, s), $\delta 2.35 \sim 2.48$ (12H), $\delta 3.97$ (2H, s), $\delta 6.71$ (2H, d), $\delta 6.89$ (2H, d), $\delta 7.02 \sim 7.06$ (4H, m), $\delta 7.19 \sim 7.26$ (4H, m), $\delta 7.77$ (2H, dd), $\delta 7.91$ (2H, dd), $\delta 8.40$ (4H, dd)

(2) 錯体合成

次に、窒素気流下にて、ここで得られた配位子配位子 [分子量 664.84、665mg、1.0mmol]、*n*-ブタノール 10mL および塩化第一鉄 (II)・4水和物 [式量 198.81、437mg、2.2mmol] を 100mL シュレンク管内で混ぜ、80℃にて 30 分間反応させた。得られた固体をろ過、ヘキサン洗浄、減圧乾燥し前記錯体 (化合物 46) を得

た[分子量 918.35、 848mg、 0.92mmol、 収率 92%]。



(化合物 47)

[実施例 16] 化合物 47 の合成

(1) 配位子の合成

300mL フラスコ中にて、メタノール 100mL、2, 6-ジアセチルピリジン 19.6g[分子量 163.18、120mmol]及びアニリン 55.9g[分子量 93.13、600mmol]を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにギ酸 0.6mL を加え、室温にて 12 時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥し、2, 6-ジアセチルピリジン-ジフェニルイミン 34.5g[分子量 313.40、110mmol、収率 91%]を得た。次いで、100mL フラスコ中にて、テトラヒドロフラン 50mL、製造した 2, 6-ジアセチルピリジン-ジフェニルイミン 4.70g[15mmol]及び 1, 4-フェニレンジアミン 406mg[分子量 108.14、3.75mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにギ酸 0.3mL を加え、室温にて 4 時間攪拌し、反応を行った。得られた黄色の結晶をろ過、テトラヒドロフラン洗浄、減圧乾燥した。この結晶の NMR を測定したところ、目的とする配位子[分子量 548.68、1.75g、3.19mmol、収率 85%]であ

った。

$^1\text{H-NMR}$ [270MHz, 溶媒: CDCl_3 , クロホルム基準 (δ 7.24)]: δ 2.42 (6H, s), δ 2.49 (6H, s), δ 6.86 (4H, d), δ 6.92 (4H, d), δ 7.13 (2H, dd), δ 7.39 (4H, dd), δ 7.89 (2H, dd), δ 8.34~8.38 (4H)

(2) 錯体合成

上記方法により得られた配位子[分子量 548.68、549mg、1.0mmol]を用いること以外は〔実施例 15〕の(2)と同様の操作を行い、前記錯体(化合物 47)を得た[分子量 802.19、723mg、0.90mmol、収率 90%]。

〔実施例 17〕エチレンの重合

化合物 34 の $0.5\mu\text{mol}/\text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL のかわりに、化合物 46 の $0.5\mu\text{mol}/\text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL を使うこと以外は、実施例 14 と同様の操作を行った。

〔実施例 18〕エチレンの重合

化合物 34 の $0.5\mu\text{mol}/\text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL のかわりに、化合物 47 の $0.5\mu\text{mol}/\text{mL}$ トルエン懸濁溶液 2 mL を使うこと以外は、実施例 14 と同様の操作を行った。

実施例 19、20 における α -オレフィン組成分布および純度の結果をそれぞれ表 1、表 2 に示す。

〔比較例 1〕

二塩化鉄 [2, 6-ジアセチルピリジン-ビス(2, 4-ジメチルフェニルイミン)] 錯体の合成

(1) 配位子合成: 2, 6-ジアセチルピリジン-ビス(2, 4-ジ

メチルフェニルイミン)の合成

300 ml フラスコ中にて、メタノール 100 ml、2, 6-ジアセチルピリジン 1.63 g [分子量 163.18, 10 mmol] および 2, 4-ジメチルアニリン 4.84 g [分子量 121.18, 40 mmol] を入れ、均一になるまで十分攪拌する。これにギ酸 0.6 ml を加え 12 時間攪拌し、反応を行なった。この反応液を -78 °C にて 1 時間放置し、得られた薄黄色の結晶を、ろ過、メタノール洗浄、減圧乾燥した。この結晶の ¹H-NMR を測定したところ、目的生成物である 2, 6-ジアセチルピリジン-ビス(2, 4-ジメチルフェニルイミン) [分子量 369.52, 1.60 g, 4.33 mmol, 収率 43%] であった。

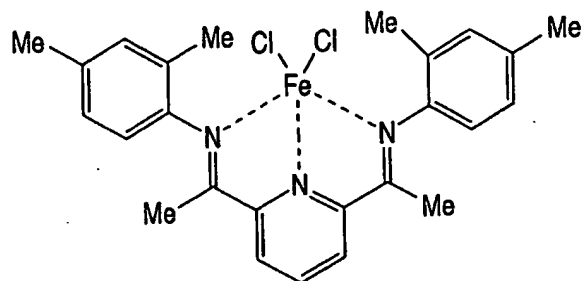
¹H-NMR [90 MHz, 溶媒: CDCl₃, テトラメチルシラン基準 (δ 0.00)] :

δ 2.10 (6H, 2-CH₃, s), δ 2.34 (6H, 4-CH₃, s), δ 2.34 (6H, イミン-CH₃, s), δ 6.5-7.2 (6H, ベンゼン環), δ 7.87 (1H, ピリジン環 p 位, dd), δ 8.40 (2H, ピリジン環 m 位, d)

(2) 錯体合成: 二塩化鉄 [2, 6-ジアセチルピリジン-ビス(2, 4-ジメチルフェニルイミン)] 錯体の合成

次に、窒素気流下にて、上記で得られた 2, 6-ジアセチルピリジン-ビス(2, 4-ジメチルフェニルイミン) [分子量 369.52, 1.0 g, 2.71 mmol] のテトラヒドロフラン溶液 (40 ml)、および塩化第一鉄 (II)・4水和物 [式量 198.81, 497 mg, 2.5 mmol] のテトラヒドロフラン溶液 (40 ml) を 100 ml シュレンク管中にて混ぜ、12 時間反応させた。得られた青紫色固体を、ろ過、テトラヒドロフラン洗浄、減圧乾燥し、下記錯

体を得た〔分子量 496.27, 1.24 g, 2.5 mmol, 収率 100%〕。



(3) エチレンの重合

内容積 1 L のオートクレーブにトルエン 250 mL、ポリメチルアルミノキサンのトルエン溶液（東ソー・アクゾ社製、濃度 1 mmol/mL）1.0 mL を添加し、次いで上記錯体の 1 μ mol/mL トルエン懸濁液 0.5 mL を加えた。更に、内部標準としての *n*-ウンデカン 10 g を加え、50℃まで昇温した。昇温後、圧力 1.0 MPa を保てるようにエチレンを連続的に供給しながら、温度 50℃にて、30 分間反応を行なった。その後、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を添加し反応を停止した。

反応後、オートクレーブを脱圧し、ガス成分は、湿式流量計で全容量を測定した後、ガスクロマトグラフィーにより成分分析し、定量した。溶液中の α -オレフィン は *n*-ウンデカン を内部標準としてガスクロマトグラフィーにより定量した。また、固形物はろ過分離し、120℃で 12 時間乾燥し定量した。その結果、全生成物重量は 72 g であった。鉄金属当たりのオリゴマー活性は、5200 kg/g-F

e・hであった。先に述べた分析方法により得られた生成物の組成分布および純度の結果は、それぞれ表 1，表 2 に示す。

表 1 生成物組成分布

実施例	全生物質量 (g)	活性 (kg/g- Fe·hr)	組成(質量百分率:%)										重質 分
			C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀ ⁺		
2	138	9870	11.6	11.6	10.5	8.3	6.7	5.4	4.4	3.7	17.7	20.2	
8	124	8849	13.4	12.8	11.2	8.5	6.5	5.0	4.0	3.3	13.1	22.3	
9	96	6893	9.1	9.3	8.7	7.0	5.8	4.8	3.9	3.4	17.9	30.1	
10	81	5791	8.9	9.2	8.5	7.0	5.8	4.8	3.9	3.4	17.5	31.0	
11	188	13454	17.5	15.5	12.5	8.7	6.3	4.5	3.4	2.7	11.3	17.6	
12	26	1884	35.1	23.9	15.8	7.4	4.2	2.5	1.6	1.1	2.8	5.4	
14	59	1054	31.7	23.9	16.3	9.9	6.0	3.6	2.4	1.6	4.5	0.0	
17	19	464	35.3	24.8	16.2	8.6	4.9	2.9	1.7	1.2	2.5	1.8	
18	20	1418	57.3	25.6	11.3	3.3	1.3	0.5	0.2	0.1	0.1	0.3	
*1	72	5200	8.4	9.2	9.0	8.0	6.9	6.0	5.2	4.5	20.2	20.7	

*は比較例

表 2 生成物純度

実施例	純度(質量百分率)		
	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈
2	95.46%	94.86%	94.17%
8	97.94%	97.72%	97.44%
9	98.07%	97.70%	97.48%
10	98.00%	97.67%	97.49%
11	91.94%	90.92%	89.82%
12	86.88%	88.34%	データなし
14	84.74%	83.06%	82.30%
17	82.19%	83.16%	85.38%
18	63.79%	67.73%	75.15%
*1	96.55%	95.62%	94.95%

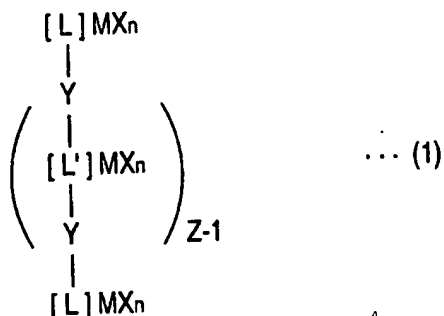
* は比較例

産業上の利用可能性

本発明によれば、分子量が10,000以下の末端にビニル基を有する直鎖状の α -オレフィン（オリゴマー）や分子量が10,000を超えるポリオレフィンを効率よく製造することができる。

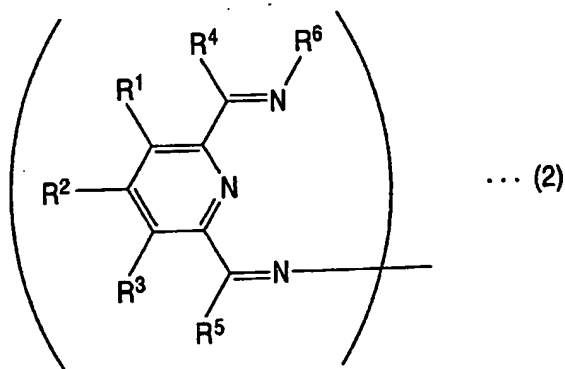
請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表される周期律表第8～10族の遷移金属化合物。



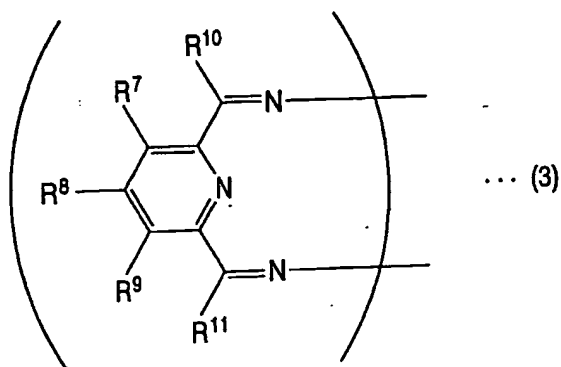
(式中、Mは周期律表第8～10族の遷移金属を示し、L及びL'はヘテロ原子含有炭化水素基を示す。Xは共有結合性又はイオン結合性の基を示し、複数ある場合は互いに同一であっても異なってもよい。Yは芳香族基を含む架橋基を示し、Zは重合度を示し、1以上の整数である。M、L及びYは互いに同一であっても異なってもよい。nはMの原子価である。)

2. [L]が下記一般式(2)で表される請求項1記載の遷移金属化合物。



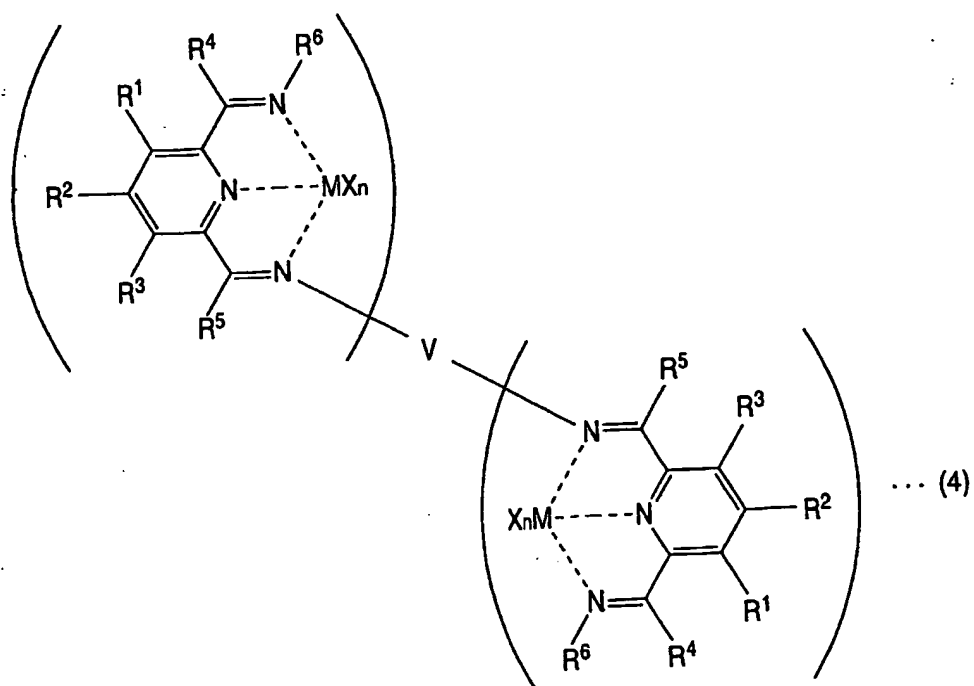
(式中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示し、それらは互いに結合して環を形成してもよい。 R^6 は水素原子、炭素数 1 ～ 40 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 40 のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基をす。
)

3. $[L']$ が下記一般式 (3) で表される請求項 1 記載の遷移金属化合物。

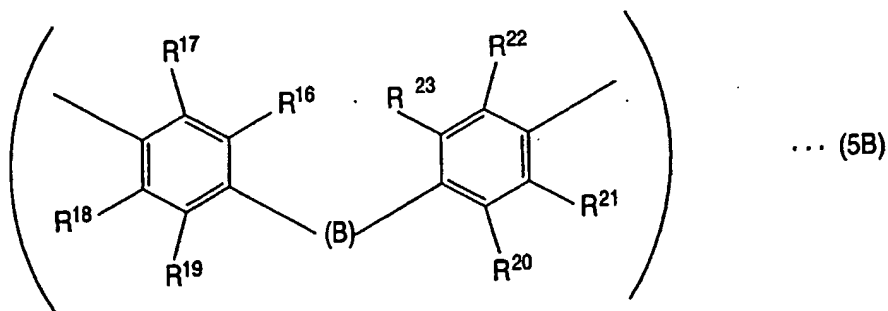
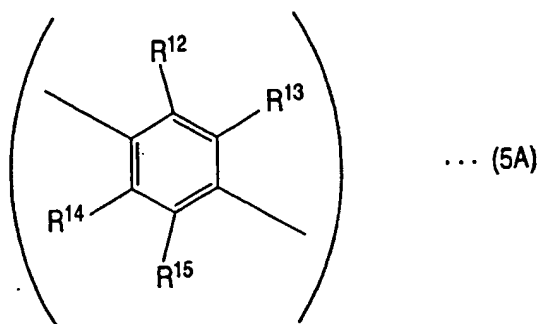


(式中、 $R^7 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示し、それらは互いに結合して環を形成してもよい。)

4. 下記一般式 (4) で表される遷移金属化合物。



(式中、Vは、下記一般式(5A)又は(5B)で表される架橋基である。

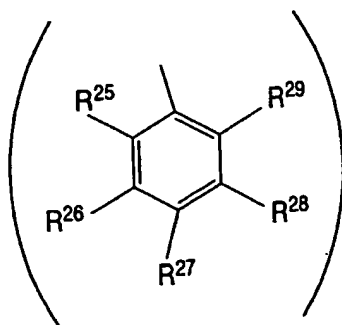


Mは周期律表第8～10族の遷移金属を示し、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示し、それらは互いに結合して環を形成してもよい。 R^6 は水素原子、炭素数1～40の炭化水素基、炭素数1～40のハロゲン化炭化水素基又はヘテロ原子を含有する基を示す。Xは共有結合性又はイオン結合性の基を示し、複数ある場合は互いに同一であっても異なってもよ

い。nはMの原子価である。R¹² ~ R¹⁵、R¹⁶ ~ R²³は、それぞれ独立に水素原子(但し、R¹⁸ 及び R²¹を除く)又は炭素数1 ~ 20の炭化水素基を示し、それらは同一であっても異なってもよい。R¹⁶とR²³は結合して環を形成してもよい。Bは-(R²⁴₂C)_m-、-R²⁴₂Si-、-O-、-S-、又は-R²⁴N-を示す。R²⁴は水素原子又は炭素数1 ~ 20の炭化水素基を示す。mは0から4の整数である。)

5. R¹² 及び R¹⁵がそれぞれ炭素数1 ~ 20の炭化水素基であり、R¹³ 及び R¹⁴ がそれぞれ水素原子である請求項4に記載の遷移金属化合物。

6. R⁶ が下記式で示される基である請求項4に記載の遷移金属化合物。



(式中、R²⁶ ~ R²⁹ はそれぞれ独立に水素原子を示し、R²⁵はメチル基、エチル基又は水素原子を示す。)

7. 遷移金属Mが鉄またはコバルトである請求項1 ~ 4いずれかに記載の遷移金属化合物。

8. 下記(A)及び(B)からなるオレフィン重合触媒。

(A) 周期律表第8 ~ 10族の遷移金属とヘテロ原子含有炭化水素基を含む基が2つ以上及び架橋基を含有する遷移金属化合物

(B) 有機アルミニウム化合物(B-1)、上記遷移金属化合物と反

応してカチオン性遷移金属化合物に変換しうるイオン性化合物（Ｂ－２）、ルイス酸（Ｂ－３）並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物（Ｂ－４）からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物

９．下記（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）からなるオレフィン重合触媒。

（Ａ）周期律表第８～１０族の遷移金属とヘテロ原子含有炭化水素基を含む基が２つ以上及び架橋基を含有する遷移金属化合物

（Ｂ）有機アルミニウム化合物（Ｂ－１）、上記遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物に変換しうるイオン性化合物（Ｂ－２）、ルイス酸（Ｂ－３）並びに粘土、粘土鉱物及びイオン交換性層状化合物（Ｂ－４）からなる化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物、

（Ｃ）有機金属化合物

１０．（Ａ）成分が請求項１～７いずれかに記載の遷移金属化合物である請求項８又は９記載のオレフィン重合触媒。

１１．（Ｂ）成分がアルキルアルミノキサン、硼素化合物、フィロ珪酸類のいずれかである請求項８又は９記載のオレフィン重合触媒。

１２．請求項８又は９記載のオレフィン重合触媒の存在下、オレフィンを重合させるオレフィンの重合方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C251/08, C07D213/53, C07C251/24, C08F4/70, C08F10/00 // C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C251/08, C07D213/53, C07C251/24, C08F4/70, C08F10/00, C07F15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	MAHAPATRA, Bipin B. et al., "Polymetallic complexes. Part-XLII. Complexes of cobalt-, nickel-, copper-, zinc-, cadmium- and mercury(II) with a ONNO donor azo dye, 4,4'-bis(ethyl cyanoacetate-2'-azo)diphenyl", J. Indian Chem. Soc., 1995, Vol.72 No.5, pp.347-348	1, 7 2-6
X A	FLEISCHER, Everly B. et al., "Linked porphyrin systems", J. Heterocycl. Chem., 1991, Vol.28 No.7, pp.1693-1699	1, 7 2-6
X A	PALMER, Brian D. et al., "Synthesis, DNA binding interactions and biological activity of bis-platinum (II) complexes of N, N, N', N'-tetrakis (2-aminoethyl) diamines", Anti-Cancer Drug Des., 1992, Vol.7 No.5, pp.385-401	1 2-7
PX PA	US, 6200925, A (Eastman Chemical Company), 13 August, 2001 (13.08.01) (Family: none)	1, 7-12 2-6
A	SMALL, Brooke L. et al., "Polymerization of Propylene by a New Generation of Iron Catalysts: Mechanisms of Chain Initiation, Propagation, and Termination",	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2001 (29.03.01)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2001 (03.04.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07942

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Macromolecules, 1999, Vol.32 No.7, pp.2120-2130 WO, 98/27124, A1 (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), 25 June, 1998 (25.06.98) & JP, 2000-516295, A& EP, 946609, A1	1-12

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/07942

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C251/08, C07D213/53, C07C251/24, C08F4/70, C08F10/00 // C07F15/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C251/08, C07D213/53, C07C251/24, C08F4/70, C08F10/00, C07F15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	MAHAPATRA, Bipin B. et al., "Polymetallic complexes. Part-XLII. Complexes of cobalt-, nickel-, copper-, zinc-, cadmium- and mercury(II) with a ONNO donor azo dye, 4,4'-bis(ethyl cyanoacetate-2'-azo)diphenyl", J. Indian Chem. Soc., 1995, Vol.72 No.5, p.347-348	1,7 2-6
X A	FLEISCHER, Everly B. et al., "Linked porphyrin systems", J. Heterocycl. Chem., 1991, Vol.28 No.7, p.1693-1699	1,7 2-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.03.01

国際調査報告の発送日

03.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司



4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	PALMER, Brian D. et al., "Synthesis, DNA binding interactions and biological activity of bis-platinum (II) complexes of N,N,N',N'-tetrakis(2-aminoethyl)diamines", Anti-Cancer Drug Des., 1992, Vol.7 No.5, p.385-401	1 2-7
EX EA	US, 6200925, A (Eastman Chemical Company) 13.3月.2001(13.08.01) (ファミリーなし)	1,7-12 2-6
A	SMALL, Brooke L. et al., "Polymerization of Propylene by a New Generation of Iron Catalysts: Mechanisms of Chain Initiation, Propagation, and Termination", Macromolecules, 1999, Vol.32 No.7, p.2120-2130	1-12
A	WO, 98/27124, A1 (E. I. Du Pont de Nemours and Co.) 25.6月.1998(25.06.98) &JP, 2000-516295, A &EP, 946609, A1	1-12